

# Tópicos de Físico-química

José Schifino

# Tópicos de Físico-química



UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO  
GRANDE DO SUL

Reitor

**Rui Vicente Oppermann**

Vice-Reitora e Pró-Reitora  
de Coordenação Acadêmica

**Jane Fraga Tutikian**

EDITORA DA UFRGS

Diretor

**Alex Niche Teixeira**

Conselho Editorial

**Álvaro R. C. Merlo**

**Augusto Jaeger Junior**

**Enio Passiani**

**José Rivair Macedo**

**Lia Levy**

**Márcia Ivana de Lima e Silva**

**Naira Maria Balzaretto**

**Paulo César Ribeiro Gomes**

**Rafael Brunhara**

**Tania D. M. Salgado**

**Alex Niche Teixeira, presidente**

# Tópicos de Físico-química

José Schifino



© dos autores  
1ª edição: 2013

Direitos reservados desta edição:  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Projeto Gráfico: Carla M. Luzzatto  
Revisão: José Schifino  
Editoração eletrônica: Alice Dornelles Hetzel

A grafia desta obra foi atualizada conforme o Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa, de 1990, que entrou em vigor no Brasil em 1º de janeiro de 2009.



---

S333t Schifino, José  
Tópicos de Físico-química / José Schifino . – Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2013.  
344 p.: il. ; 21x25cm

(Série Graduação)

Reimpressão 2019.

Inclui figuras, quadros e tabelas.

Inclui bibliografia.

Inclui apêndice e índice.

1. Físico-química. 2. Teoria cinética dos gases. 3. Fenômenos de transporte. 4. Tensão superficial.  
5. Adsorção. 6. Sistemas coloidais. 7. Cinética química. I. Título. II. Série.

CDU 541.1

---

CIP-Brasil. Dados Internacionais de Catalogação na Publicação.  
(Jaqueline Trombin – Bibliotecária responsável CRB10/979)

ISBN 978-85-386-0207-1

# Sumário

Prefácio / 9

## 1. Teoria Cinética dos Gases / 11

- 1.1 – EQUAÇÃO DE ESTADO / 11
- 1.2 – O MODELO DE MAXWELL / 12
- 1.3 – A EQUAÇÃO CINÉTICA DE ESTADO DE UM GÁS DE MAXWELL / 12
- 1.4 – A LEI DA DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN / 16
- 1.5 – A LEI DA DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL / 18
- 1.6 – DISTRIBUIÇÃO DO MÓDULO DAS VELOCIDADES / 20
- 1.7 – VELOCIDADE MÉDIA / 24
- 1.8 – VELOCIDADE MAIS PROVÁVEL / 25
- 1.9 – VELOCIDADE MÉDIA EM UM SENTIDO / 27
- 1.10 – DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL COMO FUNÇÃO DA ENERGIA / 28
- 1.11 – ENERGIA MÉDIA / 29
- 1.12 – FRAÇÃO DE MOLÉCULAS COM ENERGIA SUPERIOR A UM DETERMINADO VALOR / 29
- 1.13 – A LEI BAROMÉTRICA / 33
- 1.14 – A CAPACIDADE TÉRMICA DOS GASES / 35
- 1.15 – TEORIA DA CAPACIDADE TÉRMICA DOS GASES / 39
- 1.16 – COLISÕES MOLECULARES / 44
- 1.17 – COLISÕES CONTRA AS PAREDES DO RECIPIENTE / 44
- 1.18 – VELOCIDADES MOLECULARES RELATIVAS / 46
- 1.19 – COLISÕES BIMOLECULARES / 47
- 1.20 – COLISÕES BIMOLECULARES ENTRE MOLÉCULAS DIFERENTES / 50
- 1.21 – COLISÕES BIMOLECULARES COM ENERGIA SUPERIOR A UM CERTO VALOR / 51
- 1.22 – COLISÕES BIMOLECULARES COM ENERGIA CORRESPONDENTE À COMPONENTE FRONTAL SUPERIOR A UM DETERMINADO VALOR / 52
- 1.23 – COLISÕES TRIPLAS / 52
- 1.24 – PERCURSO LIVRE MÉDIO / 52
- 1.25 – LEI DA DISTRIBUIÇÃO DOS PERCURSOS LIVRES / 53
- 1.26 – LEI DA DISTRIBUIÇÃO DOS PERCURSOS LIVRES DAS MOLÉCULAS QUE ATRAVESSAM UM PLANO / 55
- 1.27 – PROBLEMAS PROPOSTOS / 56

## 2. Fenômenos de Transporte / 63

- 2.1 – EQUAÇÃO GERAL DE TRANSPORTE / 64
- 2.2 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA – LEI DE FOURIER / 67
- 2.3 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE GASES / 70
- 2.4 – VISCOSIDADE – LEI DE NEWTON / 72
- 2.5 – VISCOSIDADE DE GASES / 74
- 2.6 – AUTODIFUSÃO EM GASES / 75
- 2.7 – COMPARAÇÃO ENTRE OS COEFICIENTES DE TRANSPORTE / 77
- 2.8 – DIFUSÃO COM DOIS COMPONENTES / 80
- 2.9 – DIFUSÃO EM ESTADO NÃO-ESTACIONÁRIO – 2ª LEI DE FICK / 81
- 2.10 – SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DA DIFUSÃO / 84
- 2.11 – EFUSÃO DE GASES – LEI DE GRAHAM / 85
- 2.12 – A FÓRMULA DE POISEUILLE / 90
- 2.13 – MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADES / 95
- 2.14 – VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA / 101

2.15 – TEORIA DA VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS / 102

2.16 – FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS / 105

2.17 – PROBLEMAS PROPOSTOS / 106

### 3. Tensão Superficial / 110

3.1 – FENÔMENOS DE SUPERFÍCIE / 110

3.2 – A TENSÃO SUPERFICIAL / 110

3.3 – TENSÃO SUPERFICIAL E ENERGIA SUPERFICIAL / 112

3.4 – RELAÇÕES ENTRE A TENSÃO SUPERFICIAL E OS POTENCIAIS TERMODINÂMICOS / 114

3.5 – ENTALPIA DE SUPERFÍCIE / 116

3.6 – TENSÃO INTERFACIAL / 117

3.7 – TRABALHO DE COESÃO / 117

3.8 – TRABALHO DE ADESÃO / 118

3.9 – ÂNGULO DE CONTATO E ESPALHAMENTO / 119

3.10 – TENSÃO SUPERFICIAL E PRESSÃO EXCEDENTE / 121

3.11 – PRESSÃO EXCEDENTE EM MENISCOS ONDE  $\theta = 0$  / 123

3.12 – PRESSÃO EXCEDENTE EM MENISCOS ONDE  $\theta \neq 0$  / 125

3.13 – ASCENSÃO CAPILAR / 126

3.14 – MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL / 128

3.15 – PRESSÃO DE VAPOR EM SUPERFÍCIES CURVAS / 134

3.16 – VARIACÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A TEMPERATURA / 137

3.17 – TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES / 140

3.18 – REMOÇÃO DE SUJEIRA / 141

3.19 – PROBLEMAS PROPOSTOS / 143

### 4. Adsorção / 151

4.1 – TIPOS DE ADSORÇÃO EM GASES / 152

4.2 – CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL PARA A ADSORÇÃO DE GASES / 152

4.3 – A ISOTERMA DE FREUNDLICH / 153

4.4 – A ISOTERMA DE LANGMUIR / 157

4.5 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO FÍSICA PARA A ADSORÇÃO DE GASES / 160

4.6 – A ISOTERMA BET (BRUNAUER – EMMET – TELLER) / 162

4.7 – ADSORÇÃO DE SOLUTOS POR SÓLIDOS / 163

4.8 – ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE DE SOLUÇÕES – ISOTERMA DE GIBBS / 167

4.9 – FILMES MONOMOLECULARES / 169

4.10 – PROBLEMAS PROPOSTOS / 176

### 5. Sistemas Coloidais / 183

5.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS COLOIDAIIS / 183

5.2 – PROPRIEDADES GERAIS DOS COLÓIDES / 184

5.3 – POTENCIAL ELETROCINÉTICO OU POTENCIAL ZETA / 188

5.4 – EFEITOS ELETROCINÉTICOS / 195

5.5 – TEORIA ELETROCINÉTICA / 197

5.6 – DISPERSÕES COLOIDAIIS / 199

5.7 – ESTABILIDADE DAS DISPERSÕES COLOIDAIIS / 200

5.8 – O MECANISMO DA PRECIPITAÇÃO / 200

5.9 – ESTABILIDADE DOS SÓIS LIOFÓBICOS / 201

5.10 – ESTABILIDADE DOS SÓIS LIOFÍLICOS / 203

5.11 – GÉIS / 204

5.12 – EMULSÕES / 205

5.13 – ESPUMAS / 207

5.14 – SOLUÇÕES DE MACROMOLÉCULAS / 209

5.15 – MASSA MOLAR DE POLÍMEROS / 210

5.16 – DETERMINAÇÃO DAS MASSAS MOLARES MÉDIAS DE POLÍMEROS / 212

5.17 – COLOIDES DE ASSOCIAÇÃO / 223

5.18 – PROBLEMAS PROPOSTOS / 226

## 6. Cinética Química / 232

6.1 – CLASSIFICAÇÃO DAS REAÇÕES / 234

6.2 – VELOCIDADE DE REAÇÃO / 234

6.3 – EQUILÍBRIO QUÍMICO EM REAÇÕES ELEMENTARES / 238

6.4 – MOLECULARIDADE E ORDEM DE REAÇÃO / 240

6.5 – CONSTANTE DE VELOCIDADE / 241

6.6 – CINÉTICA DAS REAÇÕES HOMOGÊNEAS A VOLUME CONSTANTE / 242

6.7 – REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM / 244

6.8 – REAÇÕES DE ORDEM ZERO / 248

6.9 – REAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM / 252

6.10 – REAÇÕES DE TERCEIRA ORDEM / 259

6.11 – REAÇÕES MONOMOLECULARES DE ORDEM  $n$  / 260

6.12 – REAÇÕES EM PARALELO / 261

6.13 – REAÇÕES EM SÉRIE / 264

6.14 – REAÇÕES REVERSÍVEIS / 269

6.15 – MECANISMO DE REAÇÃO / 273

6.16 – REAÇÕES EM CADEIA / 275

6.17 – EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A VELOCIDADE DAS REAÇÕES / 278

6.18 – TEORIA SIMPLES DAS COLISÕES MOLECULARES (SCT) / 285

6.19 – TEORIA DAS COLISÕES APLICADA A REAÇÕES MONOMOLECULARES – MECANISMO DE LINDEMANN / 290

6.20 – TEORIA DE HINSHELWOOD (1927) / 292

6.21 – TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO / 293

6.22 – TRATAMENTO TERMODINÂMICO DA EQUAÇÃO DE EYRING / 295

6.23 – ENTALPIA PADRÃO DE ATIVAÇÃO / 297

6.24 – ENERGIA DE GIBBS PADRÃO DE ATIVAÇÃO / 298

6.25 – ENTROPIA PADRÃO DE ATIVAÇÃO / 298

6.26 – CONSIDERAÇÕES QUALITATIVAS SOBRE O FATOR ESTÉRICO / 300

6.27 – TRATAMENTO ESTATÍSTICO DA EQUAÇÃO DE EYRING / 301

6.28 – AVALIAÇÃO TEÓRICA DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO / 307

6.29 – REAÇÕES EM SOLUÇÃO / 308

6.30 – REAÇÕES IÔNICAS / 310

6.31 – PROBLEMAS PROPOSTOS / 313

Bibliografia / 325

Apêndice / 327

UNIDADES E CONSTANTES FÍSICAS / 327

Índice / 331





## Prefácio

Os tópicos abordados neste livro correspondem ao terceiro semestre de um curso básico de Físico-Química como é ministrado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A experiência tem demonstrado a dificuldade dos estudantes em localizar esses conteúdos nos livros didáticos postos à disposição dos mesmos. Tal dificuldade decorre do fato de não existir um único livro texto no qual esses assuntos possam ser encontrados e também da forma não-sistemática como os mesmos são tratados pelos autores.

Com o objetivo de buscar uma organização mais didática e uma sequência mais favorável ao estudante que se inicia na Físico-Química, foram organizadas algumas notas de aula que, com o passar do tempo, evoluíram até chegar à forma com que hoje são apresentadas. Aos alunos muito se deve creditar pelo aprimoramento dos textos com a correção dos erros e imperfeições neles contidos.

A Teoria Cinética dos Gases é tratada no capítulo inicial, separadamente do tradicional estudo do estado gasoso como se faz na maioria dos textos. O estudo da Teoria Cinética dos Gases requer um maior amadurecimento do aluno e parece mais proveitoso fazê-lo numa etapa posterior com um melhor aproveitamento dos conhecimentos adquiridos para o estudo da Cinética Química. No segundo capítulo são abordados os Fenômenos de Transporte em nível molecular e a esse capítulo se seguem os capítulos em que é abordada a chamada Físico-Química de Superfícies, compreendendo os estudos de Tensão Superficial e Adsorção. Por ser um assunto de interface entre a Físico-Química e a Química Geral, os Sistemas Coloidais nem sempre recebem a atenção correspondente à importância dos mesmos. Pela crescente importância dos Sistemas Coloidais e pelas inúmeras aplicações dos mesmos, incluiu-se um capítulo tratando dos fundamentos da química coloidal. No capítulo final, a Cinética Química é tratada tanto nos seus aspectos experimentais como teóricos.

Em todos os capítulos procurou-se manter o texto mais conciso possível, sem prejuízo da precisão, evitando leituras exaustivas. Os textos são acompanhados de problemas ilustrativos e ao final de cada capítulo uma série de exercícios, com respostas, complementam o estudo.

Um agradecimento especial aos professores Euclides Francisco da Rocha Fraga e Albino Rudolpho Ebling, com quem durante vários semestres compartilhei a disciplina de Físico-Química. A forma de apresentação dos assuntos tratados nesta obra muito se deve à troca de ideias decorrente dessa saudosa parceria.

Se essa obra puder contribuir para o ensino da Físico-Química e para que mais pessoas se interessem por essa ciência, o esforço terá sido amplamente recompensado.

Setembro de 2006,

*J.S.*



# 1. Teoria Cinética dos Gases

A matéria pode se apresentar no estado sólido, líquido ou gasoso. Dos três estados da matéria, o mais fácil de ser estudado é o estado gasoso. O fato das moléculas não apresentarem nenhum tipo de organização neste estado permite o estabelecimento de um modelo matemático, a partir do qual as propriedades de um gás ideal podem ser obtidas.

No estado sólido, as unidades estruturais apresentam um elevado grau de organização, ocupando posições bem definidas em um retículo cristalino, permitindo também o estabelecimento de um modelo. As dificuldades neste caso resultam do fato de não se poder ignorar a existência de forças de atração e repulsão atuantes entre as partículas constituintes do sistema.

Dos estados da matéria, o mais difícil de ser estudado é o estado líquido, uma vez que, neste caso, as moléculas não apresentam um grau de organização como nos sólidos e não são tão desorganizadas como nos gases. Esse grau de organização intermediário, dito de curto alcance, torna muito difícil o estabelecimento de um modelo satisfatório para o estado líquido.

A Teoria Cinética dos Gases se propõe a estudar as propriedades macroscópicas dos gases, não a partir de observações empíricas sobre o comportamento dos mesmos, mas sim, a partir de considerações de natureza microscópica sobre a estrutura dessas substâncias. Para tanto, torna-se necessário o estabelecimento de uma equação de estado partindo do modelo teórico proposto para um gás ideal.

## 1.1 – EQUAÇÃO DE ESTADO

A equação de estado de uma substância pura é uma equação que descreve o comportamento da substância no que diz respeito à temperatura, pressão e volume. Matematicamente, é uma equação do tipo:

$$f(P, V, T) = 0 \quad (1.1)$$

A equação de estado permite descrever, matematicamente, uma substância e prever suas propriedades. Equações de estado podem ser obtidas a partir de modelos teóricos elaborados com essa finalidade.

A conhecida equação de estado dos gases ideais, obtida de forma empírica a partir de observações sobre o comportamento dessas substâncias, pode ser escrita:

$$PV = nRT \quad (1.2)$$

A Teoria Cinética dos Gases procura estabelecer um modelo de gás ideal baseado na microestrutura dessas substâncias e a partir do mesmo chegar a uma equação de estado

sem a necessidade de recorrer a relações entre propriedades macroscópicas como pressão, volume e temperatura.

Se o modelo teórico estabelecido for adequado, deve-se chegar a uma equação comparável com a equação (1.2), uma vez que esta descreve corretamente o comportamento macroscópico dos gases ideais.

## 1.2 – O MODELO DE MAXWELL

Quando se inicia o estudo de um sistema partindo de sua estrutura microscópica, deve-se estabelecer um modelo simples, a partir do qual possam ser efetuadas as correções que posteriormente se façam necessárias. Os chamados gases ideais são importantes por permitir uma descrição simples e o estabelecimento de um modelo que pode ser utilizado como um ponto de partida para o estudo de sistemas reais. O modelo estabelecido por Maxwell (1860) para descrever um gás ideal pode ser resumido nos seguintes postulados:

- a) gases são constituídos por um grande número de moléculas sem dimensão que se encontram em contínuo movimento;
- b) entre as moléculas constituintes do gás não existem forças intermoleculares nem de atração nem de repulsão;
- c) o movimento das moléculas obedece às leis da mecânica clássica. As colisões intermoleculares são elásticas, ocorrendo com conservação de *momentum*<sup>1</sup> e de energia cinética;
- d) a única forma de energia que as moléculas podem apresentar é energia cinética de translação sendo a energia cinética translacional média proporcional à temperatura absoluta:

$$\langle \varepsilon_T \rangle = k'T \quad (1.3)$$

Quando se diz que as moléculas constituintes de um gás de Maxwell não possuem dimensão, isso significa que as dimensões próprias das moléculas são muito menores que as distâncias que as separam, não sendo necessário considerar o volume próprio das mesmas. As moléculas colidem continuamente entre si e com as paredes do recipiente que contém o gás. A ausência de forças intermoleculares faz com que a energia potencial do gás seja igual a zero.

## 1.3 – A EQUAÇÃO CINÉTICA DE ESTADO DE UM GÁS DE MAXWELL

Denomina-se gás de Maxwell a um gás que obedeça ao modelo estabelecido por Maxwell. Em uma massa gasosa, sob determinadas condições de temperatura e pressão,

<sup>1</sup> *Momentum* ou quantidade de movimento é o produto da massa de uma partícula pela sua velocidade.

são encontradas moléculas que se movimentam com diferentes velocidades, que podem ser representadas por:  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_N$ .

Sendo o número de moléculas elevado, valores médios podem ser utilizados na descrição das propriedades de uma massa gasosa. Define-se velocidade média das moléculas de um gás como sendo a média aritmética das velocidades individuais, ou seja:

$$\langle c \rangle = \frac{c_1 + c_2 + \dots + c_N}{N} \quad (1.4)$$

onde  $N$  representa o número total de moléculas existentes na massa gasosa. A equação (1.4) pode ser apresentada, numa notação mais compacta, como:

$$\langle c \rangle = \frac{\sum_i c_i}{N} \quad (1.5)$$

Um parâmetro importante para a Teoria Cinética dos Gases é a chamada velocidade quadrática média, definida como a média aritmética dos quadrados das velocidades moleculares.

$$\langle c^2 \rangle = \frac{\sum_i c_i^2}{N} \quad (1.6)$$

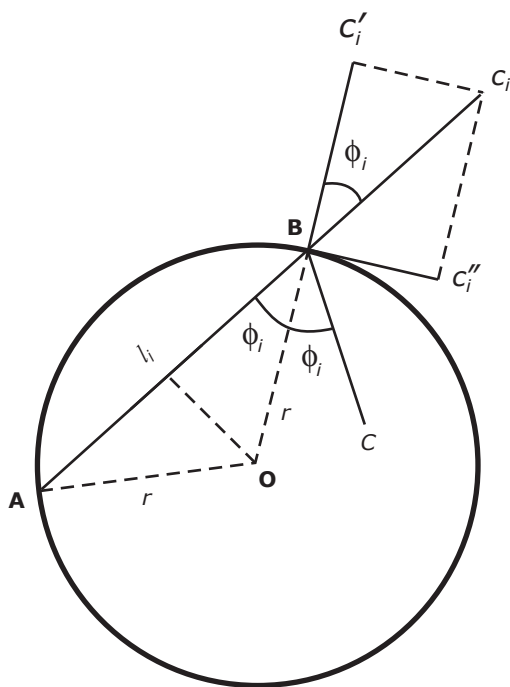


Figura 1.1 – Colisões de uma molécula gasosa em um recipiente esférico.

Seja um gás contido em um recipiente esférico de raio  $r$  (Figura 1.1). Uma molécula que se choca com a parede do recipiente em  $A$ , percorre um trajetória  $l_i$  com uma velocidade  $c_i$  e irá se chocar novamente com a parede do recipiente em  $B$ , tendo sua direção alterada para  $BC$ . O ângulo de reflexão  $\phi_i$  é igual ao ângulo de incidência. A distância percorrida pela molécula entre as duas colisões com as paredes é dada por:

$$l_i = 2r \cos \phi_i$$

e o intervalo de tempo entre as duas colisões será dado por:

$$\Delta t_i = \frac{l_i}{c_i} = \frac{2r \cos \phi_i}{c_i} \quad (1.7)$$

A velocidade é um vetor que pode ser decomposto em uma componente normal à parede do recipiente e outra tangencial. Após a colisão, a componente tangencial não sofre alteração, mas a componente normal tem seu sentido invertido. Para o cálculo da variação de *momentum*, basta considerar a componente normal:

$$c'_i = c_i \cos \phi_i$$

Considerando o *momentum* de uma partícula de massa  $m$  antes e depois da colisão, a variação do mesmo será:

$$\Delta q_i = -mc_i \cos \phi_i - mc_i \cos \phi_i = -2mc_i \cos \phi_i$$

A variação de *momentum* por unidade de tempo se obtém dividindo este resultado pelo intervalo de tempo dado por (1.7):

$$\frac{\Delta q_i}{\Delta t_i} = -2mc_i \cos \phi_i \frac{c_i}{2r \cos \phi_i} = -\frac{mc_i^2}{r}$$

Esta é a variação de *momentum* por unidade de tempo para uma molécula. Para as  $N$  moléculas da massa gasosa a variação de *momentum* por unidade de tempo será obtida por:

$$\frac{dq}{dt} = \sum_i \frac{\Delta q_i}{\Delta t_i} = \sum_i \left( -\frac{mc_i^2}{r} \right) = -\frac{m}{r} \sum_i c_i^2 = -\frac{mN \langle c^2 \rangle}{r}$$

O *momentum* transferido à parede por unidade de tempo, ou seja, a força transferida pelas moléculas à parede do recipiente será:

$$F = -\frac{dq}{dt} = \frac{mN\langle c^2 \rangle}{r}$$

A pressão correspondente é obtida dividindo a força pela superfície do recipiente, ou seja,  $4\pi r^2$ :

$$P = \frac{F}{4\pi r^2} = \frac{mN\langle c^2 \rangle}{4\pi r^3} \quad (1.8)$$

Sendo o recipiente esférico, o volume será dado por  $V = 4\pi r^3/3$ , e a equação (1.8) pode então ser escrita:

$$PV = \frac{1}{3}Nm\langle c^2 \rangle \quad (1.9)$$

A equação (1.9) é conhecida como equação cinética de estado de um gás de Maxwell uma vez que foi obtida a partir do modelo de gás ideal por ele estabelecido.

Por outro lado, em uma massa gasosa, onde as moléculas possuem velocidades  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_N$ , a energia cinética de translação média, será dada por

$$\langle \varepsilon_T \rangle = \frac{\sum_i \frac{mc_i^2}{2}}{N} \quad (1.10)$$

Usando a velocidade quadrática média, definida em (1.6) e substituindo na equação (1.10), resulta:

$$\langle \varepsilon_T \rangle = \frac{m\langle c^2 \rangle}{2} \quad (1.11)$$

A equação cinética de estado de um gás de Maxwell pode ser expressa em termos de energia cinética de translação substituindo, na equação (1.9) o valor de  $m\langle c^2 \rangle$  obtido em (1.11):

$$PV = \frac{2}{3}N\langle \varepsilon_T \rangle \quad (1.12)$$

Nas equações de estado (1.9) e (1.12) a temperatura não aparece explicitamente mas está implícita uma vez que  $\langle c^2 \rangle$  e  $\langle \varepsilon_T \rangle$  são funções da temperatura.



Aplicando a equação (1.9) a um mol de gás e comparando com a equação de estado dos gases ideais, podemos escrever:

$$P\bar{V} = \frac{1}{3}\bar{N}m\langle c^2 \rangle = RT$$

De onde se obtém o valor da velocidade quadrática média:

$$\langle c^2 \rangle = \frac{3RT}{\bar{N}m} = \frac{3RT}{M}$$

Define-se como *velocidade eficaz* a raiz quadrada da velocidade quadrática média, ou seja:

$$c_{ef} = \sqrt{\langle c^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1.13)$$

A velocidade eficaz, também chamada de valor RMS, corresponde à velocidade de uma molécula cuja energia cinética de translação é igual à energia cinética média de translação da massa gasosa.

A energia cinética média de translação pode ser obtida a partir da equação (1.12), aplicada a um mol de gás:

$$P\bar{V} = \frac{2}{3}\bar{N}\langle \varepsilon_T \rangle = RT$$

de onde se tira:

$$\langle \varepsilon_T \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{\bar{N}} T = \frac{3}{2} kT$$

sendo  $k=R/\bar{N}$  a *constante de Boltzmann*, cujo valor no SI é  $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ . Essa última equação confirma o postulado de Maxwell que estabelece que a energia cinética média de translação é proporcional à temperatura absoluta. Esse resultado pode ser obtido sem a utilização da equação de estado dos gases ideais conforme será visto adiante.

#### 1.4 – A LEI DA DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

Em uma massa gasosa, sob determinadas condições de temperatura e pressão, há uma distribuição de velocidades moleculares. Em outras palavras, as moléculas de um gás apresentam diversas velocidades e, conseqüentemente, diversos valores de energia cinética translacional.

Podemos considerar o sistema como constituído por diversos níveis energéticos, sendo que a cada um desses níveis energéticos corresponde uma certa população de moléculas que apresentam energia correspondente ao nível considerado. Assim é que, em uma massa gasosa, teremos:

$N_1$  moléculas com energia  $\varepsilon_1$   
 $N_2$  moléculas com energia  $\varepsilon_2$   
...  
 $N_n$  moléculas com energia  $\varepsilon_n$

O conjunto de números  $N_1, N_2, \dots, N_n$  é chamado de distribuição e nos informa sobre o número de moléculas existentes em cada um dos possíveis níveis energéticos. Para um sistema isolado, a energia e o número de moléculas é constante, o que se expressa matematicamente por:

$$N = \sum_{i=1}^N N_i = \text{cte} \quad U = \sum_{i=1}^N N_i \varepsilon_i = \text{cte} \quad (1.14)$$

Por outro lado, a entropia do sistema é dada pela equação de Boltzmann:

$$S = k \ln W \quad (1.15)$$

Onde  $W$  é a *probabilidade termodinâmica*, definida como sendo o número de configurações, correspondentes à mesma energia, que o sistema pode apresentar. O estado de equilíbrio de um sistema isolado corresponde ao estado de maior entropia. Partindo da expressão que fornece a probabilidade termodinâmica para o sistema, deve-se maximizar a equação (1.15) para obter a distribuição correspondente ao equilíbrio. Trata-se de maximizar uma função sujeita a duas restrições, correspondentes às equações (1.14), e para tanto se utiliza o método de Lagrange dos coeficientes a determinar. Ao final chega-se à chamada lei da distribuição de Boltzmann.

$$N_i = K \exp(-\varepsilon_i/kT) \quad (1.16)$$

Sendo  $K$  uma constante que depende da temperatura e das características do sistema;  $\exp(-\varepsilon_i/kT)$  é denominado *fator de Boltzmann*. A lei da distribuição de Boltzmann fornece o número de moléculas,  $N_i$ , com energia igual a  $\varepsilon_i$  existentes em uma massa gasosa em equilíbrio térmico na temperatura  $T$ .

## 1.5 – A LEI DA DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL

A lei da distribuição de Maxwell fornece o número de moléculas com módulo de velocidade compreendido entre determinados limites para uma massa gasosa em repouso e em equilíbrio térmico. A distribuição de Maxwell pode ser obtida pela aplicação da lei da distribuição de Boltzmann a uma massa gasosa.

A energia cinética de translação de uma molécula cuja velocidade é igual a  $c_i$  é dada por:

$$\varepsilon_i = \frac{mc_i^2}{2} \quad (1.17)$$

A velocidade é uma grandeza vetorial e o vetor velocidade pode ser decomposto em suas três componentes:

$$\vec{c} = \vec{u} + \vec{v} + \vec{w} \quad (1.18)$$

De acordo com a Lei de Boltzmann (equação 1.16),

$$N_{\varepsilon_i} = K \exp(-\varepsilon_i/kT) \quad (1.19)$$

Substituindo o valor de  $\varepsilon_i$  dado pela equação (1.17),

$$N_{\varepsilon_i} = K \exp(-mc_i^2/2kT) \quad (1.20)$$

Supondo que as componentes da velocidade sejam independentes, a equação (1.20) pode ser aplicada a cada uma delas, resultando:

$$(N_{\varepsilon_i})_x = K \exp(-mu^2/2kT)$$

$$(N_{\varepsilon_i})_y = K \exp(-mv^2/2kT)$$

$$(N_{\varepsilon_i})_z = K \exp(-mw^2/2kT)$$

O número de moléculas com componente de velocidade igual a  $u$  existentes em uma massa gasosa é dado por:

$$N_u = K \exp(-mu^2/2kT)$$

O número de moléculas com componente de velocidade no eixo  $x$  compreendido entre  $u$  e  $u + du$  existentes em uma massa gasosa é dado por:<sup>2</sup>

<sup>2</sup> O número de moléculas não é uma função contínua e como tal não poderia ser diferenciada. No entanto, se considerarmos que o número de moléculas é sempre muito grande (1 cm<sup>3</sup> de gás corresponde a cerca de 10<sup>20</sup> moléculas) a função pode ser diferenciada como se fosse contínua.

$$dN_u = K' \exp(-mu^2/2kT) du \quad (1.21)$$

A fração de moléculas com componente de velocidade no eixo  $x$  compreendido entre  $u$  e  $u + du$  existentes em uma massa gasosa pode ser obtida dividindo a equação (1.21) pelo número total de moléculas:

$$\frac{dN_u}{N} = K'' \exp(-mu^2/2kT) du \quad (1.22)$$

Para que a equação (1.22) possa representar a probabilidade de encontrar moléculas com componente de velocidade no eixo  $x$  compreendido entre  $u$  e  $u + du$  existentes em uma massa gasosa, é preciso que ela seja normalizada. A normalização da função consiste em determinar a constante de normalização  $K''$ . O valor da constante de normalização deve ser tal que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} K'' \exp(-mu^2/2kT) du = 1 \quad (1.23)$$

A equação (1.23) se justifica pelo fato de a probabilidade de encontrarmos moléculas com componente de velocidade em  $x$  compreendidas entre  $-\infty$  e  $+\infty$  ser igual a 1. Assim, para que a equação (1.22) possa representar uma probabilidade, a constante  $K''$  deve ser tal que a equação (1.23) seja satisfeita.

Fazendo  $(m/2kT) = \beta$ , na equação (1.23), a integral se transforma em:

$$K'' \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta u^2) du = 1$$

Resultando, após integração:

$$K'' \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = 1$$

Substituindo  $\beta$  pelo valor definido anteriormente chega-se a:

$$K'' \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2} = 1$$

E o valor da constante de normalização  $K''$  é igual a:

$$K'' = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}$$

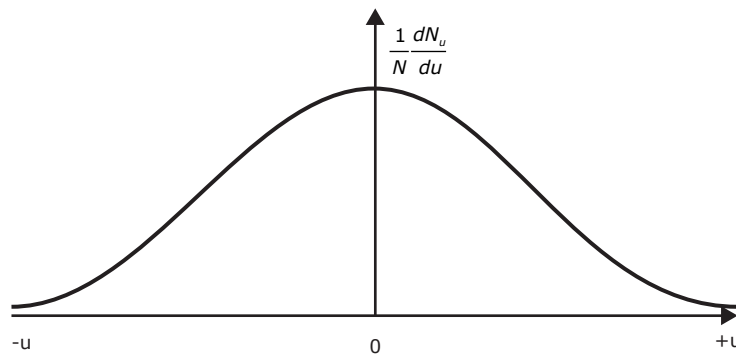
Substituindo este valor na equação (1.22),

$$\frac{dN_u}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-mu^2/2kT) du \quad (1.24)$$

A equação (1.24) fornece a probabilidade de encontrar, em uma massa gasosa, moléculas com componente de velocidade no eixo  $x$  com valores entre  $u$  e  $u + du$ . Por se tratar de um valor infinitesimal, não pode ser representado em um gráfico. Para possibilitar a representação gráfica, a equação (1.24) é dividida pelo intervalo de velocidade  $du$ , obtendo-se a chamada *função densidade de probabilidade*.

$$\frac{1}{N} \frac{dN_u}{du} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-mu^2/2kT) \quad (1.25)$$

A função densidade de probabilidade (equação 1.25) fornece a fração de moléculas, por intervalo de velocidade, com componente de velocidade no eixo  $x$  com valores entre  $u$  e  $u + du$ , existentes em uma massa gasosa em equilíbrio térmico. A Figura 1.2 é a representação gráfica da equação (1.25) e corresponde à distribuição monodimensional de velocidades em um gás de Maxwell. A função é simétrica em relação à origem, sendo análoga para os eixos  $y$  e  $z$ .



**Figura 1.2** – Distribuição monodimensional de velocidades em um gás de Maxwell.

## 1.6 – DISTRIBUIÇÃO DO MÓDULO DAS VELOCIDADES

O objetivo agora é calcular a fração de moléculas que, em uma massa gasosa em equilíbrio térmico, possui módulo de velocidade compreendido entre  $c$  e  $c + dc$ . Como só estamos

interessados no módulo das velocidades, direção e sentido dos vetores velocidade deixam de ser importantes.

Considerando um sistema de eixos cartesianos ortogonais em uma massa gasosa, podemos representar a velocidade de cada molécula por um vetor cuja origem coincida com a origem do sistema de eixos. O resultado dessa forma de representação é apresentado na Figura 1.3a e constitui o chamado espaço das velocidades.

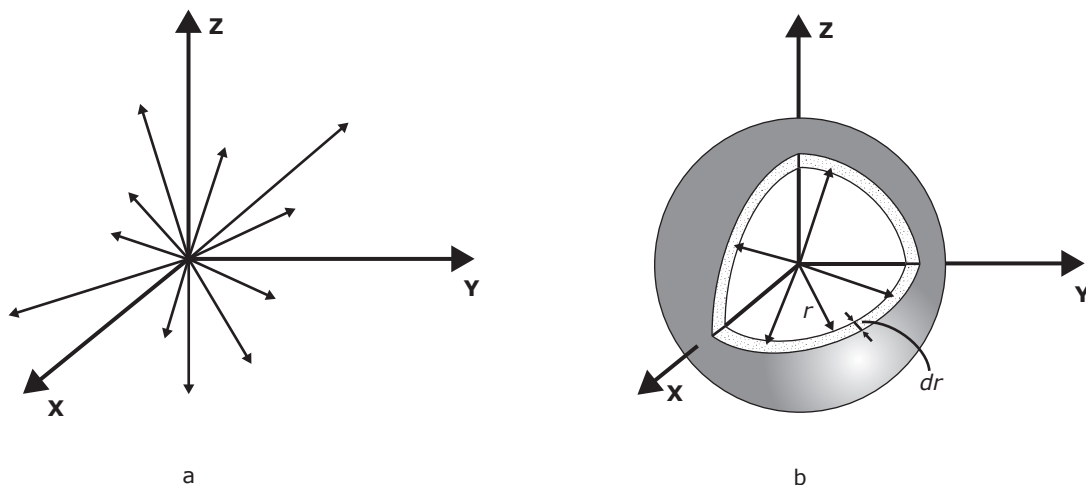


Figura 1.3 – a) Espaço das velocidades; b) Vetores correspondentes a velocidades entre  $c$  e  $c+dc$ .

Calcular a fração de moléculas com velocidades compreendidas entre  $c$  e  $c+dc$ , no espaço das velocidades, corresponde a calcular a fração de vetores cujas extremidades terminam dentro de uma casca esférica de raios  $r$  e  $r+dr$ , conforme representado na Figura 1.3b.

Em coordenadas cartesianas ortogonais, isso corresponde a calcular a fração de moléculas que apresentam, simultaneamente, componente de velocidade no eixo  $x$ , entre  $u$  e  $u+du$ ; no eixo  $y$ , entre  $v$  e  $v+dv$ ; no eixo  $z$ , entre  $w$  e  $w+dw$ .

A probabilidade de três eventos independentes ocorrerem simultaneamente é igual ao produto das probabilidades de ocorrência de cada evento. Pode-se, então, escrever:

$$\frac{dN_{u,v,w}}{N} = \frac{dN_u}{N} \frac{dN_v}{N} \frac{dN_w}{N} \quad (1.26)$$

Substituindo o valor obtido na equação (1.25) e lembrando que o resultado obtido para o eixo  $x$  é análogo ao que seria obtido para os eixos  $y$  e  $z$ :

$$\frac{dN_{u,v,w}}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mu^2/2kT) \exp(-mv^2/2kT) \exp(-mw^2/2kT) du dv dw$$

Reunindo as exponenciais, resulta:

$$\frac{dN_{u,v,w}}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ -m(u^2 + v^2 + w^2) / 2kT \right] du dv dw \quad (1.27)$$

Como o problema apresenta simetria esférica, fica mais fácil encontrar a solução em coordenadas esféricas. Vamos substituir as coordenadas cartesianas por coordenadas esféricas, consistindo de um raio vetor  $c$  e dois ângulos  $\theta$  e  $\phi$ . A relação entre coordenadas cartesianas e coordenadas esféricas está representada na Figura 1.4.

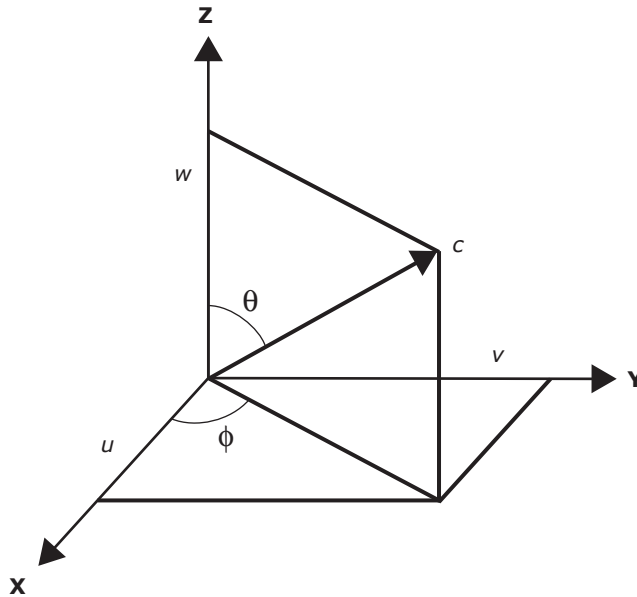


Figura 1.4 – Relação entre coordenadas cartesianas e esféricas.

$$\begin{aligned} c^2 &= u^2 + v^2 + w^2 \\ u &= c \operatorname{sen} \theta \cos \phi \\ v &= c \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \\ w &= c \cos \theta \end{aligned}$$

Para o elemento infinitesimal de volume tem-se a relação:

$$du \cdot dv \cdot dw = c^2 dc \operatorname{sen} \theta d\theta d\phi$$

Substituindo na equação (1.27), obtém-se:

$$\frac{dN_{c,\theta,\phi}}{N} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mc^2/2kT) c^2 dc \operatorname{sen} \theta d\theta d\phi \quad (1.28)$$

A equação (1.28) nos dá a distribuição de velocidades, para um gás de Maxwell, em três dimensões, considerando a direção e o sentido dos vetores velocidade. Por essa razão, a equação apresenta dependência angular. Como só estamos interessados na distribuição do módulo das velocidades, podemos remover a dependência angular integrando a equação (1.28) em  $\theta$  e  $\phi$ . Isso equivale a somar todos os vetores velocidade que possuem o mesmo módulo, independente da direção e do sentido dos mesmos.

$$\frac{dN_c}{N} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mc^2/2kT) c^2 dc \sin\theta d\theta d\phi \quad (1.29)$$

Observe-se que os limites de integração devem levar em consideração o campo de variação dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ . O ângulo  $\theta$  varia entre 0 e  $\pi$ , enquanto que o ângulo  $\phi$  varia entre 0 e  $2\pi$ .

Integrando a equação (1.29), resulta:

$$\frac{dN_c}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mc^2/2kT) c^2 dc \quad (1.30)$$

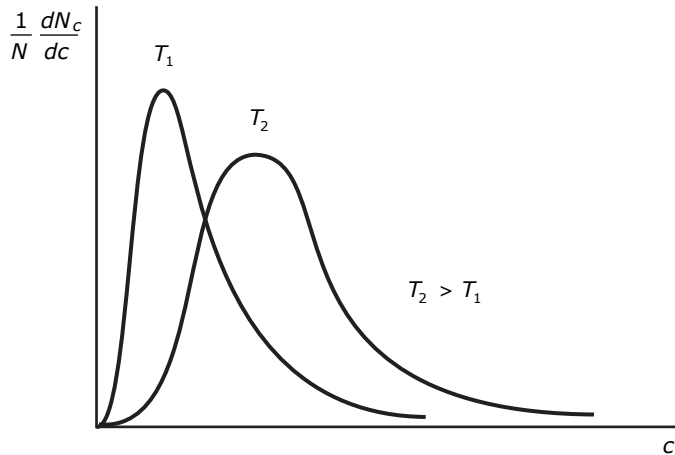
A equação (1.30) fornece a fração de moléculas, em uma massa gasosa em equilíbrio térmico, que possui módulo de velocidade compreendido entre  $c$  e  $c+d$ . Este valor é infinitesimal e não pode ser representado graficamente. No entanto, se a equação (1.30) for dividida pelo intervalo de velocidade,  $dc$ , o valor obtido será finito e passível de representação gráfica. Procedendo dessa forma, obtém-se:

$$\frac{1}{N} \frac{dN_c}{dc} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mc^2/2kT) c^2 \quad (1.31)$$

A equação (1.31) é a chamada *função densidade de probabilidade*. Ela fornece a fração de moléculas por intervalo de velocidade, em uma massa gasosa em equilíbrio térmico, que possui módulo de velocidade compreendido entre  $c$  e  $c+d$ .

A Figura 1.5 é uma representação gráfica da equação (1.31). Esta função nos permite calcular a probabilidade de encontrar moléculas, numa massa gasosa, com módulo de velocidade igual a um certo valor. A observação da Figura 1.5 mostra que a probabilidade de encontrar moléculas com módulo de velocidade igual a zero é nula, uma vez que a função apresenta valor zero para  $c = 0$ . A probabilidade cresce, inicialmente, com o valor de  $c$ , passa por um máximo e depois tende assintoticamente para zero.





**Figura 1.5** – Função densidade de probabilidade para duas temperaturas diferentes.

O crescimento da função, de zero até o valor máximo, é devido ao termo quadrático,  $c^2$ , que predomina em baixos valores de velocidade. Após passar pelo máximo, começa a predominar o termo exponencial,  $\exp(-mc^2/2kT)$ , fazendo a função tender a zero para grandes valores de  $c$ .

A função densidade de probabilidade sofre influência da temperatura. Na Figura 1.5, a função definida pela equação (1.31) está representada para duas temperaturas diferentes, sendo  $T_2 > T_1$ . Com o aumento da temperatura a curva se torna mais achatada e aumenta a probabilidade de encontrar moléculas com velocidades maiores. A área sob a curva permanece constante, uma vez que a função é normalizada.

## 1.7 – VELOCIDADE MÉDIA

A velocidade média das moléculas de um gás de Maxwell pode ser calculada a partir da função densidade de probabilidade. Se  $x$  é uma grandeza física e  $g(x)$  representa uma quantidade física que é função de  $x$ , o valor médio de  $g$ , representado por  $\langle g \rangle$ , será dado por:

$$\langle g \rangle = \int_{\tau} g(x) \phi(x) dx \quad (1.32)$$

onde  $\phi(x)$  é a função densidade de probabilidade e  $\tau$  indica que a integração deve ser feita abrangendo todo o campo de variação de  $x$ . A equação (1.32), também conhecida como *teorema do valor médio*, nada mais é que uma média aritmética. A função densidade de probabilidade nos fornece a fração de moléculas que possui uma determinada propriedade. Se multiplicarmos essa fração pelo valor dessa propriedade e somarmos todos os valores, obteremos a média aritmética da propriedade considerada. No caso, por se tratar de um

número infinito de parcelas, a soma é substituída pela integral. Aplicando a equação (1.32) ao caso específico da velocidade média, temos:

$$\langle c \rangle = \int_0^{\infty} c 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mc^2/2kT) c^2 dc \quad (1.33)$$

A integração deve ser feita de 0 a  $\infty$ , uma vez que estes são os limites de variação do módulo das velocidades. Resolvendo a integral acima, obtém-se:

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (1.34)$$

## 1.8 – VELOCIDADE MAIS PROVÁVEL

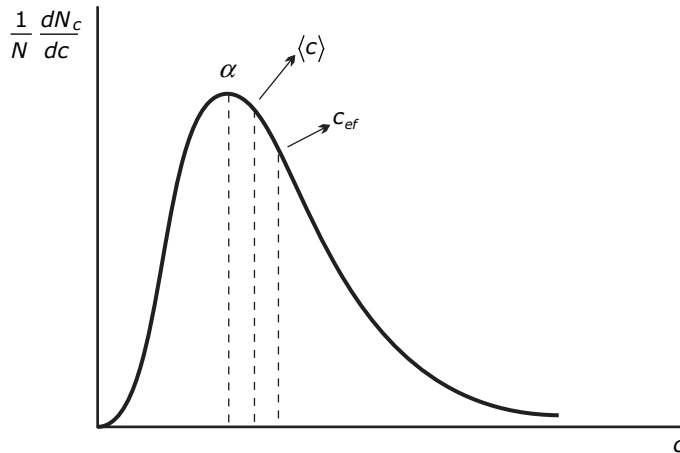
A velocidade mais provável das moléculas de um gás de Maxwell é dada pelo valor da abscissa correspondente ao máximo da função densidade de probabilidade. Este valor pode ser obtido derivando a equação (1.31) e calculando a velocidade que torna essa derivada igual a zero.

$$\frac{d}{dc} \left( \frac{1}{N} \frac{dN_c}{dc} \right) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mc^2/2kT) c \left( 2 - \frac{mc^2}{kT} \right) = 0 \quad (1.35)$$

Analisando agora as condições em que a equação (1.35) se torna igual a zero, verifica-se que isso acontece quando:

- a)  $c=0$ ; neste caso teremos um mínimo na função, correspondente à origem, uma vez que a probabilidade de encontrar moléculas com velocidade zero é nula;
- b)  $\exp(-mc^2/2kT)=0$ ; o que exige  $c=\infty$  e corresponde a outro mínimo da função pois a função tende assintoticamente a zero.
- c)  $2 - \frac{mc^2}{kT}=0$ ; valor que corresponde ao máximo procurado e que vai fornecer a velocidade mais provável. Representando por  $\alpha$  esta velocidade, pode-se escrever:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (1.36)$$



**Figura 1.6** – Velocidade eficaz, velocidade média e velocidade mais provável.

Ficam assim definidos três valores de velocidade: a velocidade eficaz, a velocidade média e a velocidade mais provável, calculados, respectivamente, pelas equações (1.13), (1.34) e (1.36). A velocidade mais provável é a correspondente ao máximo da função densidade de probabilidade. Devido à assimetria dessa função, a velocidade média não coincide com a velocidade mais provável, sendo um valor ligeiramente superior a esta. A velocidade eficaz é a maior das três como pode ser constatado pelas relações:

$$c_{ef} : \langle c \rangle : \alpha :: \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$$

Na Figura 1.6 estão representadas as posições relativas dessas três velocidades.

#### Exemplo 1.1

Calcular a velocidade média, a velocidade mais provável e a velocidade eficaz do neônio na temperatura de 25 °C admitindo que esse gás se comporte como um gás de Maxwell e sabendo que sua massa molar é igual a  $20 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

A velocidade média é dada pela equação (1.34), que pode também ser escrita como

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

o que se obtém, facilmente, multiplicando numerador e denominador pelo número de Avogadro e lembrando que  $k\bar{N} = R$  e  $m\bar{N} = \bar{M}$ .

Considerando  $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  e substituindo os valores correspondentes, temos

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8,314 \times 298,15}{\pi \times 20 \times 10^{-3}}} = 561,8 \text{ m.s}^{-1}$$

Da mesma forma, para a velocidade mais provável e para a velocidade eficaz, as equações (1.36) e (1.13) fornecem, respectivamente

$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \times 298,15}{20 \times 10^{-3}}} = 497,9 \text{ m.s}^{-1}$$

$$c_{ef} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \times 298,15}{20 \times 10^{-3}}} = 609,8 \text{ m.s}^{-1}$$

## 1.9 – VELOCIDADE MÉDIA EM UM SENTIDO

A velocidade média em um sentido é um parâmetro importante para o estudo de fenômenos de transporte. Considerando a distribuição da componente do vetor velocidade em um eixo [equação (1.25)], e calculando o valor médio obtém-se zero, devido à simetria da função. Se for considerado apenas o sentido positivo, isto é, fazendo a integração de 0 a  $\infty$ , obtém-se a velocidade média em um sentido:

$$\langle u_+ \rangle = \int_0^{\infty} u \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-mu^2/2kT) du$$

$$\langle u_+ \rangle = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (1.37)$$

A equação (1.37) fornece a velocidade média considerando apenas as componentes do vetor velocidade no sentido positivo do eixo  $x$ . Comparando esse valor com o valor da velocidade média chega-se à relação:

$$\langle u_+ \rangle = \frac{1}{4} \langle c \rangle \quad (1.38)$$

## 1.10 – DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL COMO FUNÇÃO DA ENERGIA

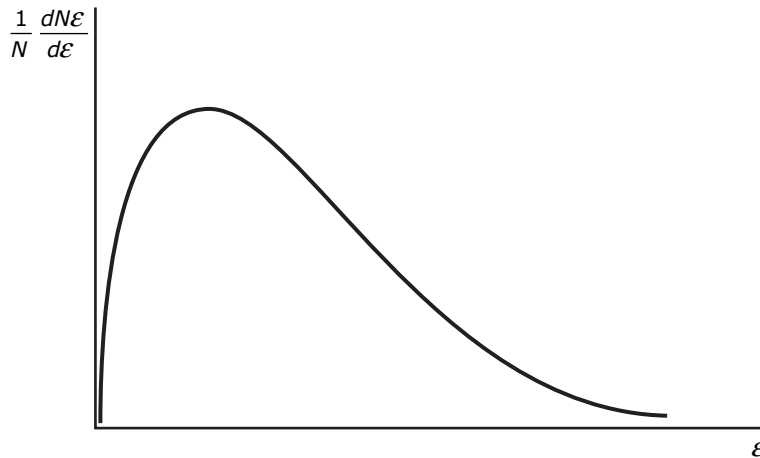
Assim como foi obtida a distribuição de velocidades para as moléculas de um gás de Maxwell, pode também ser obtida a distribuição de energias. Para tanto basta considerar a relação existente entre velocidade e energia cinética de translação e fazer as seguintes substituições na equação (1.31):

$$\varepsilon = \frac{mc^2}{2} \quad c = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \quad dc = \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{\varepsilon^{-1/2}}{2} d\varepsilon$$

Com essas substituições e, após um rearranjo, resulta a função densidade de probabilidade para a energia:

$$\frac{1}{N} \frac{dN_\varepsilon}{d\varepsilon} = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \exp(-\varepsilon/kT) \quad (1.39)$$

A representação gráfica da equação (1.39), mostrada na Figura 1.7, é semelhante à vista para a distribuição de velocidades. A função é assimétrica, cresce, passa por um máximo e tende assintoticamente a zero para valores elevados de energia. É interessante observar que esta função é mais assimétrica que a correspondente à distribuição de velocidades e que, ao contrário desta última, não apresenta mínimo na origem.



**Figura 1.7** – Função distribuição de energia para um gás de Maxwell.

## 1.11 – ENERGIA MÉDIA

O valor da energia cinética translacional média pode ser obtido a partir da função densidade de probabilidade para a energia utilizando a equação (1.32) como mostrado a seguir:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon 2\pi \left( \frac{m}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \exp(-\varepsilon/kT) d\varepsilon$$

resolvendo a integral, obtém-se:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (1.40)$$

Verifica-se que a energia cinética de translação média das moléculas é proporcional à temperatura absoluta, conforme previsto pelo modelo de Maxwell. A energia cinética só depende da temperatura e não depende da natureza do gás.

Alternativamente, pode-se chegar ao mesmo resultado partindo da função densidade de probabilidade para a velocidade. Neste caso:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \frac{mc^2}{2} 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mc^2/2kT) c^2 dc$$

## 1.12 – FRAÇÃO DE MOLÉCULAS COM ENERGIA SUPERIOR A UM DETERMINADO VALOR

Considerando que as reações químicas só ocorrem mediante colisões de moléculas com um mínimo de energia, é importante calcular a fração de moléculas de uma massa gasosa que possuem energia superior a um certo valor  $\varepsilon'$ .

O cálculo pode ser feito a partir da função densidade de probabilidade para a energia, integrando a função entre  $\varepsilon'$  e  $\infty$ .

$$\frac{N_{\varepsilon > \varepsilon'}}{N} = \int_{\varepsilon'}^{\infty} 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \exp(-\varepsilon/kT) d\varepsilon \quad (1.41)$$

Para resolver a integral da equação (1.41), troca-se a variável fazendo  $\varepsilon/kT = y^2$  e, por consequência:

$$y = \sqrt{\varepsilon/kT} \quad \varepsilon^{1/2} = y\sqrt{kT} \quad d\varepsilon = 2kTydy$$

Substituindo estes valores na equação (1.41), obtém-se:

$$\frac{N_{\varepsilon > \varepsilon'}}{N} = \int_{\sqrt{\varepsilon'/kT}}^{\infty} 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} y \sqrt{kT} \exp(-y^2) 2kTy dy$$

$$\frac{N_{\varepsilon > \varepsilon'}}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\varepsilon'/kT}}^{\infty} y^2 \exp(-y^2) dy$$

Retornando à variável original:

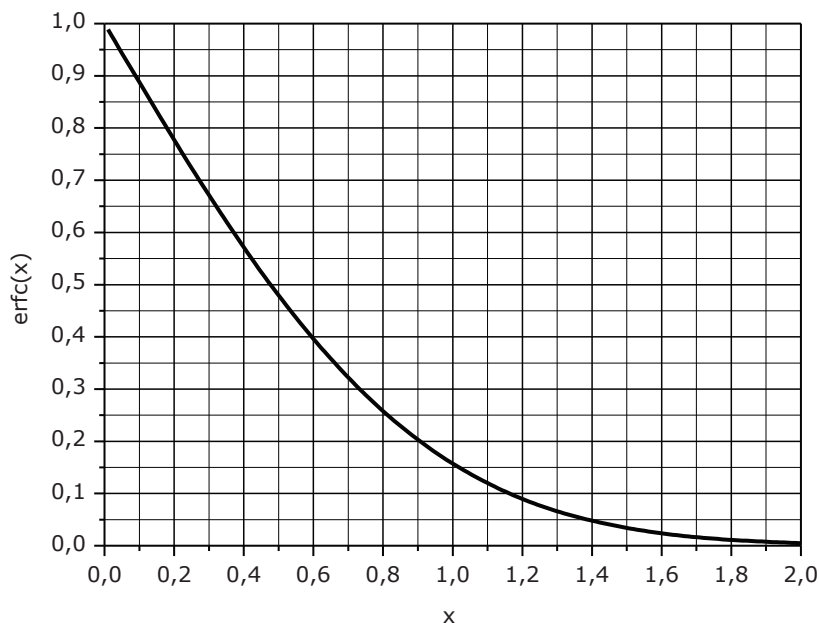
$$\frac{N_{\varepsilon > \varepsilon'}}{N} = 2 \left( \frac{\varepsilon'}{\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-\varepsilon'/kT) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} \exp(-y^2) dy \quad (1.42)$$

A segunda parcela do membro direito da equação (1.42) é uma função matemática conhecida denominada *função erro complementar*, ou seja, o complemento da *função erro*.

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} \exp(-y^2) dy = 1 - \operatorname{erf}(y) = \operatorname{erfc}(y)$$

Usando a função erro complementar, podemos escrever a equação (1.42) como:

$$\frac{N_{\varepsilon > \varepsilon'}}{N} = 2 \left( \frac{\varepsilon'}{\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-\varepsilon'/kT) + \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon'/kT}) \quad (1.43)$$



**Figura 1.8** – Função erro complementar.

A equação (1.43) fornece a fração de moléculas em uma massa gasosa que possui energia superior a  $\varepsilon'$ . A função erro complementar pode ser obtida a partir de tabelas ou de sua representação gráfica como mostrado na Figura 1.8.

A função erro complementar tem como característica tender rapidamente a zero, de tal forma que para valores de  $\sqrt{\varepsilon'/kT} > 1,5$  podemos desprezar a função erro complementar como parcela na equação (1.43). Nesse caso, a fração de moléculas com energia superior a um determinado valor  $\varepsilon'$  será obtida por

$$\frac{N_{\varepsilon > \varepsilon'}}{N} = 2 \left( \frac{\varepsilon'}{\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-\varepsilon'/kT)$$

### Exemplo 1.2

Calcular o número de moléculas com energia inferior à energia cinética translacional média existentes em 40 g de hélio na temperatura de 25 °C.

O número total de moléculas em 40 g de hélio a 25 °C é igual a

$$N = \frac{M\bar{N}}{M} = \frac{40 \times 10^{-3} \times 6,02 \times 10^{23}}{4 \times 10^{-3}} = 6,02 \times 10^{24}$$



Lembrando que a energia cinética translacional média é igual a  $\frac{3}{2} kT$  e utilizando esse valor na equação (1.43), temos

$$\frac{N_{\varepsilon > \varepsilon'}}{N} = 2 \left( \frac{3kT}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-3kT/2kT) + \operatorname{erfc}(\sqrt{3kT/2kT})$$

Simplificando a expressão anterior, ficamos com

$$\frac{N_{\varepsilon > \varepsilon'}}{N} = 2 \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} \exp(-3/2) + \operatorname{coerf}(\sqrt{3/2}) = 0,307 + 0,086 = 0,39$$

Se a fração de moléculas com energia superior à energia cinética translacional média é igual a 0,39, a fração de moléculas com energia inferior a esse valor será igual a  $1 - 0,39 = 0,61$ . O número de moléculas com energia inferior à energia cinética translacional média será, portanto,  $0,61 \times 6,02 \times 10^{24} = 3,67 \times 10^{24}$  moléculas.

A vantagem de exprimir a energia cinética na forma de múltiplos de  $kT$  reside no fato de ser possível simplificar a equação (1.43) e obter um resultado independente da temperatura.

### Exemplo 1.3

Calcular o número de moléculas com velocidade superior à velocidade mais provável existentes em 0,5 kg de neônio na temperatura de 25 °C.

O problema poderia ser resolvido a partir da integração, entre  $\varepsilon'$  e  $\infty$ , da função densidade de probabilidade para a velocidade. No entanto, fica mais fácil utilizar a equação (1.43) transformando a velocidade em energia. Calculando a energia correspondente às moléculas que possuem velocidade igual à velocidade mais provável, obtém-se

$$\varepsilon_{\alpha} = \frac{m \left( \frac{2kT}{m} \right)}{2} = kT$$

A fração de moléculas com energia superior a  $kT$  pode agora ser calculada e corresponde à fração de moléculas com velocidade superior à velocidade mais provável.

$$\frac{N_{\varepsilon > \varepsilon'}}{N} = 2 \left( \frac{kT}{\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-kT/kT) + \operatorname{erfc}(\sqrt{kT/kT}) = 0,415 + 0,16 = 0,575$$

### 1.13 – A LEI BAROMÉTRICA

Vamos considerar a ação de um campo gravitacional sobre as moléculas de um gás de Maxwell. Quando uma massa gasosa está sujeita a um campo de forças, como um campo gravitacional, as moléculas adquirem uma energia potencial que depende da sua posição. Neste caso sua energia potencial será dada por:

$$\varepsilon = mgh \quad (1.44)$$

Aplicando a equação (1.44) para duas alturas diferentes,  $h_1$  e  $h_2$ , podemos escrever para a correspondente energia potencial das moléculas:

$$\varepsilon_{h_1} = mgh_1 \quad \varepsilon_{h_2} = mgh_2$$

Aplicando a lei da distribuição de Boltzmann, podemos calcular o número de moléculas na altura  $h_1$  e na altura  $h_2$ .

$$N_{h_1} = K \exp(-mgh_1/kT) \quad N_{h_2} = K \exp(-mgh_2/kT)$$

A relação entre o número de moléculas nestas duas alturas será:

$$\frac{N_{h_2}}{N_{h_1}} = \exp[-mg(h_2 - h_1)/kT] \quad (1.45)$$

A relação entre o número de moléculas em duas alturas diferentes é a mesma relação que existe entre o número de moléculas por unidade de volume nestas duas alturas. Por outro lado, a equação de estado dos gases ideais nos diz que o número de moléculas por unidade de volume é proporcional à pressão, o que permite escrever a equação (1.45) como:

$$\frac{P_{h_2}}{P_{h_1}} = \exp[-mg(h_2 - h_1)/kT] \quad (1.46)$$

Aplicando a equação (1.46) para uma altura  $h$  onde a pressão tem um valor  $P$  e para uma altura zero onde a pressão é igual a  $P_0$ , obtém-se:

$$P = P_0 \exp(-mgh/kT) \quad \text{ou} \quad P = P_0 \exp(-\bar{M}gh/RT) \quad (1.47)$$

As equações (1.47) são conhecidas como lei barométrica ou lei das atmosferas. É uma lei isotérmica que pode ser aplicada à estratosfera. A estratosfera terrestre é a região da atmosfera entre 10 e 35 km. Nessa região a temperatura permanece praticamente constante e igual a  $-55^\circ\text{C}$ .

A lei barométrica mostra que a pressão atmosférica diminui exponencialmente com a altura. Isso explica a dificuldade que as pessoas, que vivem habitualmente ao nível do mar, sentem para respirar em altitudes elevadas. O organismo de quem vive em locais altos se adapta desenvolvendo um número maior de glóbulos vermelhos aumentando assim a capacidade de oxigenação do sangue.

#### Exemplo 1.4

O pico do monte Everest, localizado na Cordilheira do Himalaia, situa-se a 8.848 m acima do nível do mar. Considerando a temperatura da atmosfera constante, igual a  $-30^{\circ}\text{C}$ , e sabendo que ao nível do mar a pressão é igual a 1 atm e a composição do ar é de 80 % de  $\text{N}_2$  e 20 % de  $\text{O}_2$ , em volume, calcular a pressão parcial do oxigênio no pico do Everest.

Usando a equação (1.47) e substituindo os valores, temos:

$$P = P_0 \exp(-\bar{M}gh/RT) = 0,2 \times \exp\left(-\frac{32 \times 10^{-3} \cdot 9,81 \times 8848}{8,314 \times (273,15 - 30)}\right) = 0,051 \text{ atm}$$

#### Exemplo 1.5

Calcular o número de moléculas de nitrogênio existente numa coluna da atmosfera terrestre de  $1 \text{ m}^2$  de base estendendo-se de 1000 a 10000 m de altura. A temperatura da atmosfera pode ser considerada constante, igual a  $0^{\circ}\text{C}$ , a pressão ao nível do mar é de 1 atm ( $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) e a concentração do nitrogênio é igual a 80 % em volume nessa altitude.

O número de moléculas em um volume infinitesimal  $dV = A dh$  da coluna é dado por  $dN = N' A dh$ . O número de moléculas que se quer calcular será obtido pela integral

$$N = \int_{h_1}^{h_2} N' A dh$$

Para resolver essa integral é necessário substituir  $N'$  em função da altura. Lembrando que  $N' = P_{\text{N}_2} \bar{N} / RT$  e que a pressão parcial do nitrogênio varia de acordo com a lei barométrica, temos:

$$N = \int_{h_1}^{h_2} \frac{\bar{N} A}{RT} (P_0)_{\text{N}_2} \exp\left(-\frac{\bar{M}gh}{RT}\right) dh$$

$$N = \frac{A\bar{N}(P_0)_{N_2}}{\bar{M}g} \left[ \exp\left(-\frac{\bar{M}gh_1}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\bar{M}gh_2}{RT}\right) \right]$$

Substituindo os valores nessa última expressão

$$N = \frac{1 \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,013 \times 10^5 \times 0,8}{28 \times 10^{-3} \times 9,81} \left[ \exp\left(-\frac{28 \times 10^{-3} \times 9,81 \times 1000}{8,314 \times 273,15}\right) - \exp\left(-\frac{28 \times 10^{-3} \times 9,81 \times 10000}{8,314 \times 273,15}\right) \right]$$

$$N = 1,044 \times 10^{29}$$

## 1.14 – A CAPACIDADE TÉRMICA DOS GASES

Para o estudo da capacidade térmica de gases outras formas de energia, além da energia translacional, devem ser consideradas. As moléculas gasosas podem armazenar energia sob forma de energia translacional, rotacional e vibracional. Essas três formas de energia podem contribuir para a capacidade térmica do gás. O modelo de Maxwell, por considerar moléculas pontuais, só dá conta da energia cinética translacional.

Para descrever a posição de um sistema constituído por  $N$  partículas são necessárias 3 coordenadas por partícula, num total de  $3N$  coordenadas. Diz-se que existem  $3N$  componentes independentes do movimento ou  $3N$  graus de liberdade. O número de graus de liberdade corresponde ao número de coordenadas independentes que devem ser fixadas para determinar a posição de um sistema. Os graus de liberdade se distribuem entre graus de liberdade de translação, de rotação e de vibração.

Vamos examinar separadamente cada uma dessas formas de energia e estabelecer a contribuição de cada uma delas para a capacidade térmica do gás.

### a) Energia cinética de translação

A energia cinética de translação de uma molécula gasosa é dada por:

$$\varepsilon_T = \frac{mu^2}{2} + \frac{mv^2}{2} + \frac{mw^2}{2}$$

Para cada uma das componentes do movimento de translação pode-se calcular a energia cinética média. Assim, a energia cinética média para a componente  $\vec{u}$ , correspondente ao eixo  $x$ , será dada por:

$$\langle \varepsilon_T \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{mu^2}{2} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-mu^2/2kT) du = \frac{1}{2} kT$$

O mesmo cálculo poderia ser feito em relação ao eixo  $y$  e em relação ao eixo  $z$  resultando:

$$\langle \varepsilon_T \rangle_x = \langle \varepsilon_T \rangle_y = \langle \varepsilon_T \rangle_z = \frac{1}{2}kT$$

A energia cinética translacional média, considerando as três componentes será dada por:

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_T \rangle_x + \langle \varepsilon_T \rangle_y + \langle \varepsilon_T \rangle_z = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$$

A energia está dividida igualmente entre as três componentes independentes do movimento (graus de liberdade). Isso constitui o chamado *Princípio da equipartição da energia*.

Todas as moléculas possuem três graus de liberdade ( $L_T=3$ ) e cada grau de liberdade contribui com  $kT/2$  para a energia cinética translacional média.

#### b) Energia cinética de rotação

A energia cinética de rotação de uma molécula gasosa pode ser expressa por:

$$\varepsilon_R = \frac{I_x \omega_x^2}{2} + \frac{I_y \omega_y^2}{2} + \frac{I_z \omega_z^2}{2}$$

onde  $I_x, I_y, I_z$ , representam os momentos de inércia em relação aos eixos  $x, y$  e  $z$ , enquanto  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$  são as velocidades angulares em relação aos eixos  $x, y$  e  $z$ . O momento de inércia em relação ao eixo  $x$  é dado por  $I_x = \sum m_i (r_i)_x^2$  e o momento de inércia em relação aos eixos  $y$  e  $z$  é calculado de forma análoga.

O número de graus de liberdade de rotação depende da geometria da molécula, sendo igual a 2 para moléculas lineares e 3 para moléculas não-lineares. Moléculas lineares possuem  $L_R=2$  pois só apresentam momento de inércia em relação a dois eixos uma vez que o momento de inércia em relação ao eixo internuclear é nulo como mostrado na Figura 1.9a.

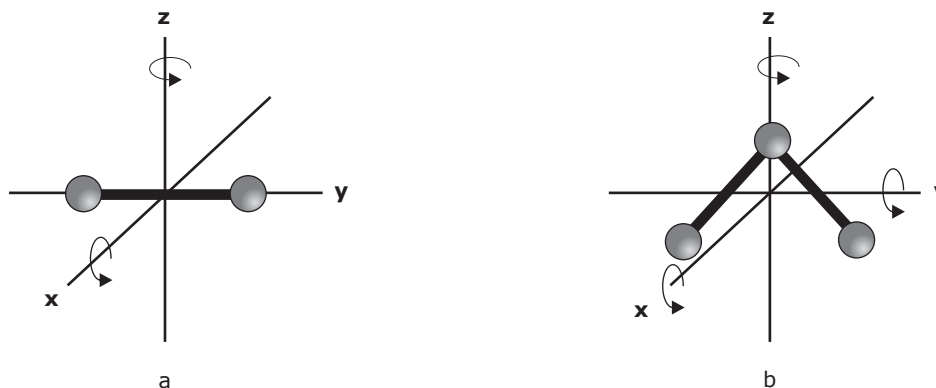


Figura 1.9 – Graus de liberdade de rotação em moléculas lineares (a) e não-lineares (b).

Assim como acontece com a energia cinética rotacional, cada grau de liberdade de rotação contribui com  $kT/2$  para a energia cinética rotacional média. As contribuições para a energia cinética rotacional média serão:

$$\text{Moléculas não-lineares } (L_R=3): \quad \langle \varepsilon_R \rangle = \frac{3}{2}kT$$

$$\text{Moléculas lineares } (L_R=2): \quad \langle \varepsilon_R \rangle = \frac{2}{2}kT$$

### c) Energia cinética de vibração

O número de graus de liberdade de vibração pode ser obtido por diferença, lembrando que o número total de graus de liberdade é igual a  $3N$  e subtraindo deste total o número de graus de liberdade de translação e o número de graus de liberdade de rotação, ou seja:

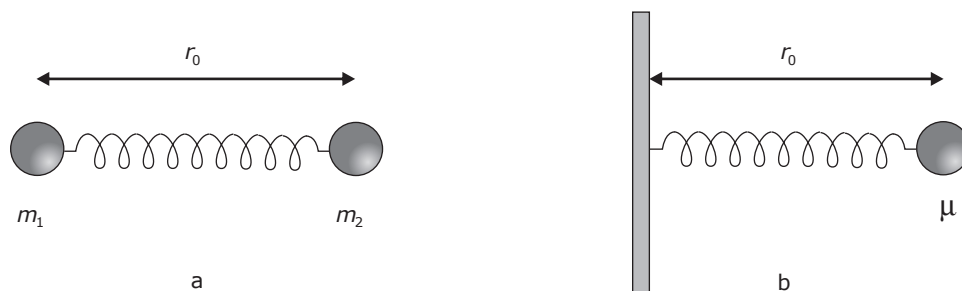
$$L_V = 3N - (L_T + L_R) \quad (1.48)$$

Particularizando a equação (1.48) para moléculas lineares e para moléculas não-lineares, obtém-se:

$$\text{Moléculas não-lineares:} \quad L_V = 3N - 6$$

$$\text{Moléculas lineares:} \quad L_V = 3N - 5$$

A molécula pode ser considerada como constituída por dois átomos de massas  $m_1$  e  $m_2$ , unidos por uma mola e separados por uma distância de equilíbrio  $r_0$ , conforme representado na Figura 1.10a. O sistema é cineticamente equivalente ao representado na Figura 1.10b, no qual uma massa  $\mu$ , denominada *massa reduzida*, está ligada por uma mola em uma parede fixa.



**Figura 1.10** – Representação de um oscilador harmônico (a) e do sistema equivalente (b).

Se o sistema obedece à Lei de Hooke, ele é chamado de oscilador harmônico e, neste caso, a força restauradora é proporcional ao deslocamento em relação à posição de equilíbrio:  $f = -k_c (r - r_0)$ . A massa reduzida,  $\mu$ , é definida por:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.49)$$

A energia vibracional é dada por dois termos, correspondentes à energia vibracional cinética e à energia vibracional potencial.

$$\varepsilon_v = \frac{1}{2} \mu \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} k_c (r - r_0)^2 \quad (1.50)$$

De acordo com o princípio da equipartição da energia, o primeiro termo, que representa a energia vibracional cinética, contribui com  $\frac{1}{2} kT$  para a energia vibracional média. O segundo termo, que representa a energia vibracional potencial, contribui também com  $\frac{1}{2} kT$  para a energia vibracional média das moléculas. Por esta razão, cada grau de liberdade de vibração, que corresponde a um modo de vibração, contribui com  $kT$  para a energia vibracional média. Dependendo da geometria das moléculas, a contribuição vibracional será dada por:

$$\text{Moléculas lineares:} \quad (3N - 5)kT$$

$$\text{Moléculas não-lineares:} \quad (3N - 6)kT$$

Reunindo as colaborações translacional, rotacional e vibracional, podemos escrever:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT + \frac{2}{2} kT + (3N - 5)kT \quad (\text{lineares}) \quad (1.51)$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT + (3N - 6)kT \quad (\text{não-lineares}) \quad (1.52)$$

Aplicando as equações (1.51) e (1.52) a um mol, obtém-se:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT + \frac{2}{2} RT + (3N - 5)RT \quad (\text{lineares}) \quad (1.53)$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} RT + (3N - 6)RT \quad (\text{não-lineares}) \quad (1.54)$$

Em termos de graus de liberdade, é possível escrever uma expressão geral válida tanto para moléculas lineares como para moléculas não-lineares.

$$\langle \varepsilon \rangle = L_T \frac{kT}{2} + L_R \frac{kT}{2} + L_V kT \quad (1.55)$$

Ou, aplicando a um mol:

$$\bar{E} = L_T \frac{RT}{2} + L_R \frac{RT}{2} + L_V RT \quad (1.56)$$

Caso a molécula apresente rotações internas, como é o caso da molécula de etano, que apresenta uma rotação livre na ligação carbono-carbono, estas devem ser somadas aos graus de liberdade de rotação. O número de graus de liberdade de vibração será afetado e consequentemente haverá influência sobre a capacidade térmica.

#### Exemplo 1.6

Calcular o número de graus de liberdade de translação, rotação e vibração da molécula de etano considerando a rotação interna correspondente à ligação C – C.

A molécula de etano possui três graus de liberdade de translação ( $L_T=3$ ). Sendo uma molécula não-linear, possui três graus de liberdade de rotação aos quais se deve acrescentar à rotação interna ( $L_R=3+1=4$ ). O número de graus de liberdade de vibração é obtido por diferença. Como a molécula possui oito átomos ( $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ ) resulta ( $L_V=3 \times 8 - 3 - 4 = 17$ ).

### 1.15 – TEORIA DA CAPACIDADE TÉRMICA DOS GASES

A capacidade térmica de um gás pode ser calculada a partir do conhecimento da energia de suas moléculas e das formas pelas quais essas moléculas são capazes de armazenar energia. Na ausência de campos de força, a energia de uma molécula é dada por:

$$U = \varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_R + \varepsilon_V + \varepsilon_{el} + \varepsilon_q \quad (1.57)$$

Na equação (1.57), os três primeiros termos dependem da temperatura e contribuem para a capacidade térmica. Os dois últimos termos representam a energia eletrônica e a energia química e, por não dependerem da temperatura, não contribuem para a capacidade térmica.



A capacidade térmica molar a volume constante é definida por:

$$\bar{C}_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.59)$$

Derivando, em relação à temperatura, as equações (1.53) e (1.54):

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R + (3N - 5)R \text{ (lineares)} \quad (1.60)$$

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + (3N - 6)R \text{ (não-lineares)} \quad (1.61)$$

Em termos de graus de liberdade, se pode escrever:

$$\bar{C}_V = L_T \frac{R}{2} + L_R \frac{R}{2} + L_V R \quad (1.62)$$

De acordo com esta teoria, denominada Teoria Clássica da Capacidade Térmica, a capacidade térmica das moléculas gasosas pode ser obtida a partir da atomicidade e da geometria das mesmas, sendo o resultado independente da temperatura.

Os valores obtidos para a capacidade térmica molar a volume constante, por esta teoria são:

$$\text{Gases monoatômicos: } \bar{C}_V = 12,5 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gases diatômicos: } \bar{C}_V = 29,0 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gases triatômicos lineares: } \bar{C}_V = 54,0 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gases triatômicos não-lineares: } \bar{C}_V = 50,0 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Comparando estes resultados com os obtidos experimentalmente, verifica-se que os resultados experimentais são sempre inferiores aos teóricos. Por outro lado, os valores experimentais variam com a temperatura, o que não é explicado pela Teoria Clássica das Capacidades Térmicas. Os resultados experimentais tendem aos valores teóricos na região de temperaturas elevadas. Por esta razão, os valores obtidos pela Teoria Clássica da Capacidade Térmica dos Gases são considerados valores limites, atingidos somente a altas temperaturas.

Para explicar essas discrepâncias temos que recorrer à chamada Teoria Quântica da Capacidade Térmica dos Gases.

Todas as formas de energia são quantizadas. O sistema não pode assumir quaisquer valores de energia, mas apenas aqueles que resultam da solução da equação de Schrödinger correspondente, os chamados autovalores. No caso da energia cinética translacional e da energia cinética rotacional, a proximidade dos níveis energéticos permite considerar a

energia como uma função contínua, o que permite a aplicação da teoria clássica. O mesmo não se pode dizer em relação à energia vibracional uma vez que a distância entre os níveis energéticos não pode, nesse caso, ser desconsiderada.

De acordo com o princípio da correspondência, quando os números quânticos se tornam elevados, a energia dos níveis energéticos se aproxima e os resultados da mecânica quântica coincidem com os da mecânica clássica.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\text{mecânica quântica}) = (\text{mecânica clássica})$$

A energia vibracional é quantizada e varia com a temperatura. Para obter a energia vibracional é necessário solucionar a equação de Schrödinger para um oscilador harmônico. Os valores obtidos para a energia são dados por:

$$\varepsilon_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (v = 0, 1, 2, \dots) \quad (1.63)$$

Na equação (1.63),  $v$  é denominado número quântico vibracional e pode assumir valores inteiros a partir de zero;  $h$  é a constante de Planck e  $\nu_0$  é a frequência fundamental de vibração do modo de vibração considerado.

Para explicar a capacidade térmica de sólidos, Einstein propôs um modelo considerando os sólidos constituídos por um conjunto de osciladores harmônicos independentes todos vibrando com uma mesma frequência fundamental. O modelo de Einstein não explica perfeitamente a capacidade térmica dos sólidos, uma vez que as frequências dos osciladores não são todas iguais, mas pode ser extrapolado com sucesso para os gases em que cada modo de vibração da molécula corresponde a uma única frequência. A aplicação do modelo de Einstein permite obter a contribuição vibracional de cada grau de liberdade de vibração como sendo:

$$(\bar{C}_v)_v = R \left[ \frac{(\theta/T)^2 \exp(\theta/T)}{(\exp(\theta/T) - 1)^2} \right] \quad (1.64)$$

onde  $\theta$  é denominado temperatura característica ou temperatura de Einstein. A temperatura de Einstein pode ser calculada a partir da frequência fundamental de vibração,  $\nu_0$ , sendo dada por:

$$\theta = \frac{h\nu_0}{k}$$

A função de Einstein é definida por:

$$f_E = \frac{(\theta/T)^2 \exp(\theta/T)}{(\exp(\theta/T) - 1)^2} \quad (1.65)$$

O que permite escrever a equação (1.64) como:

$$(\bar{C}_V)_V = R f_E \quad (1.66)$$

Para moléculas poliatômicas há uma temperatura característica de vibração para cada modo de vibração ou grau de liberdade de vibração, de tal forma que a contribuição vibracional para a capacidade térmica será dada por:

$$(\bar{C}_V)_V = \sum_i R \left[ \frac{(\theta_i/T)^2 \exp(\theta_i/T)}{(\exp(\theta_i/T) - 1)^2} \right] \quad (1.67)$$

Assim, de acordo com esta teoria, a capacidade térmica de uma molécula gasosa será dada por:

$$\bar{C}_V = L_T \frac{R}{2} + L_R \frac{R}{2} + \sum_i R f_{E_i} \quad (1.68)$$

O último termo da equação (1.68) é uma função da temperatura, uma vez que a função de Einstein depende dessa última. Por essa razão, os valores de capacidade térmica, fornecidos pela Teoria Quântica, variam com a temperatura.

### Exemplo 1.7

Calcular o valor limite, para altas temperaturas, da relação  $\gamma = \bar{C}_P / \bar{C}_V$  para o cloreto de etila ( $C_2H_5Cl$ ) admitindo que a molécula apresenta uma rotação interna. Quantas temperaturas de Einstein este composto apresenta?

O cloreto de etila apresenta três graus de liberdade de translação ( $L_T=3$ ), três graus de liberdade de rotação mais uma rotação interna ( $L_R=3+1=4$ ) e dezessete graus de liberdade de vibração ( $L_V=3 \times 8 - 7 = 17$ ). A capacidade térmica molar a volume constante desse composto será igual a

$$\bar{C}_V = 3 \frac{R}{2} + 4 \frac{R}{2} + 17R = 20,5R = 20,5 \times 8,314 = 170,44 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Sendo  $\bar{C}_p = \bar{C}_v + R$ ,

$$\bar{C}_p = 17,44 + 8,314 = 178,75 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

De onde se tira,

$$\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} = \frac{178,75}{170,44} = 1,05$$

O cloreto de etila possui dezessete modos de vibração que correspondem a dezessete frequências fundamentais de vibração. A cada frequência de vibração corresponde uma temperatura de Einstein resultando dezessete funções de Einstein para esse composto. Devido à simetria, alguns modos de vibração podem corresponder a frequências iguais. Tais modos de vibração são ditos degenerados.

### Exemplo 1.8

Calcular o valor da relação  $\gamma = \bar{C}_p / \bar{C}_v$  para o monóxido de carbono quando o mesmo se encontra numa temperatura igual à metade da sua temperatura de Einstein.

Para o monóxido de carbono  $L_T=3$ ,  $L_R=2$  e  $L_V=1$ , resultando para  $\bar{C}_v$

$$\bar{C}_v = 3\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} + R f_E$$

Sendo  $T/\theta = 0,5$ , a aplicação da equação (1.65) fornece a função de Einstein.

$$f_E = \frac{2^2 \times \exp(2)}{(\exp(2) - 1)^2} = 0,724$$

$$\bar{C}_v = 2,5R + 0,724R = 3,224 \times 8,314 = 26,81 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} = \frac{26,81 + 8,314}{26,80} = 1,31$$

## 1.16 – COLISÕES MOLECULARES

Dois tipos de colisões podem ser considerados em uma massa gasosa: colisões contra as paredes do recipiente e colisões intermoleculares. Em qualquer dos casos, valores médios podem ser utilizados no cálculo da frequência de colisões, uma vez que o número de moléculas envolvidas é sempre muito elevado.<sup>3</sup>

## 1.17 – COLISÕES CONTRA AS PAREDES DO RECIPIENTE

As colisões moleculares contra as paredes do recipiente que contém o gás são responsáveis pela pressão gasosa. O objetivo agora é calcular o número de moléculas que se chocam com a parede do recipiente por unidade de área na unidade de tempo.

A distância média percorrida por uma molécula na unidade de tempo, num determinado sentido, é dada por  $\langle u_+ \rangle$ . Se considerarmos um cilindro cuja área da base é igual a  $A$  e altura igual a  $\langle u_+ \rangle$ , conforme representado na Figura 1.11, as moléculas que se encontram dentro do cilindro são aquelas que irão se chocar com a área  $A$ , na unidade de tempo.

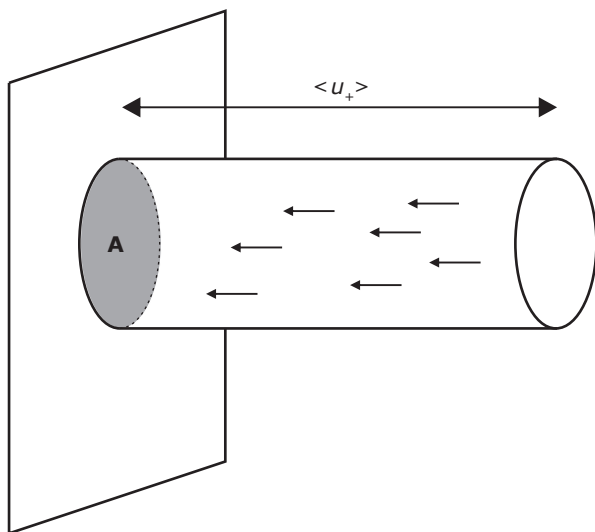


Figura 1.11 – Colisões contra as paredes.

O número de moléculas contidas no cilindro pode ser obtido multiplicando o volume do mesmo pelo número de moléculas existentes na unidade de volume, ou seja,  $N' \langle u_+ \rangle A$ . O número de colisões contra as paredes por unidade de área e por unidade de tempo será dado por:

$$\nu = N' \langle u_+ \rangle \quad (1.69)$$

<sup>3</sup> Um centímetro cúbico de um gás, na temperatura ambiente e na pressão atmosférica, contém cerca de  $10^{20}$  moléculas.

Lembrando que  $\langle u_x \rangle = \langle c \rangle / 4$ , podemos escrever a equação (1.69) como:

$$v = \frac{N' \langle c \rangle}{4} \quad (1.70)$$

### Exemplo 1.9

Um recipiente com 4 litros de capacidade contém argônio a uma pressão de 5 Pa na temperatura de 25 °C. O recipiente possui um orifício de 0,01 cm<sup>2</sup> de área e se encontra em um ambiente evacuado. Supondo que as moléculas que saem do recipiente não mais retornam ao mesmo, calcular o tempo necessário para que o número de moléculas de argônio, no recipiente, se reduza à metade do valor inicial.

As moléculas que se chocariam com a área correspondente ao orifício são aquelas que abandonam o recipiente, portanto,

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{N' \langle c \rangle}{4} A = \frac{N \langle c \rangle}{V \cdot 4} A$$

Separando as variáveis,

$$-\frac{dN}{N} = \frac{\langle c \rangle A}{4V} dt$$

Integrando, chega-se a,

$$\ln \left( \frac{N_0}{N} \right) = \frac{\langle c \rangle A}{4V} t$$

De onde se tira,

$$t = \frac{4V \ln(N_0/N)}{\langle c \rangle A} = \frac{4 \times 4 \times 10^{-3} \times \ln 2}{\sqrt{\frac{8 \times 8,314 \times 298,15}{\pi \times 40 \times 10^{-3}}} \times 0,01 \times 10^{-4}} = 27,9\text{s}$$

## 1.18 – VELOCIDADES MOLECULARES RELATIVAS

Para tratar de colisões intermoleculares é preciso introduzir o conceito de velocidades moleculares relativas. Para o cálculo da frequência de colisões entre duas ou mais moléculas, é preciso considerar a velocidade relativa de aproximação das moléculas envolvidas.

A energia cinética de translação correspondente a um par formado por duas espécies moleculares,  $A$  e  $B$ , é dada por:

$$\varepsilon_{AB} = \frac{1}{2} m_A c_A^2 + \frac{1}{2} m_B c_B^2 \quad (1.71)$$

É possível decompor o movimento deste par de moléculas em um movimento do centro de massa e um movimento de  $A$  em relação a  $B$ . O movimento do centro de massa é o movimento do conjunto formado pelas duas moléculas como um todo. O movimento de  $A$  em relação a  $B$ , por outro lado, é o movimento que interessa para que possa ser calculada a frequência de colisões intermoleculares. Sendo  $V$  a velocidade do centro de massa, pode-se escrever:

$$\varepsilon_{AB} = \frac{1}{2} (m_A + m_B) V^2 + \frac{1}{2} \mu_{AB} c_{rel}^2 \quad (1.72)$$

onde  $\vec{c}_{rel}$  é a velocidade relativa e  $\mu_{AB}$  é a massa reduzida, definida por:

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (1.73)$$

Para o cálculo de colisões intermoleculares, só interessa a velocidade relativa, uma vez que o movimento do centro de massa não conduz a colisões. A velocidade relativa é uma grandeza vetorial e o vetor correspondente pode ser decomposto em:

$$\vec{c}_{rel} = (\vec{c}_{rel})_x + (\vec{c}_{rel})_y + (\vec{c}_{rel})_z \quad (1.74)$$

Analogamente à velocidade molecular, a lei da distribuição de Maxwell para a velocidade relativa pode ser escrita:

$$\frac{1}{N_{AB}} \frac{dN_{AB}}{dc_{rel}} = 4\pi \left( \frac{\mu_{AB}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-\mu_{AB} c_{rel}^2 / 2kT) c_{rel}^2 \quad (1.75)$$

A partir da equação (1.75) é possível calcular a velocidade relativa média da mesma forma que se calculou a velocidade média. Obtém-se:

$$\langle c_{rel} \rangle_{AB} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} \quad (1.76)$$

No caso particular em que as duas espécies moleculares consideradas são iguais, resulta:

$$\mu_{AA} = \frac{m_A m_A}{m_A + m_A} = \frac{m_A}{2}$$

$$\langle c_{rel} \rangle_{AB} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi(m_A/2)}} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}} \quad (1.77)$$

Comparando a equação (1.77) com a expressão da velocidade média (1.34), resulta:

$$\langle c_{rel} \rangle_{AB} = \langle c \rangle \sqrt{2} \quad (1.78)$$

### 1.19 – COLISÕES BIMOLECULARES

Para o estudo das colisões bimoleculares vamos utilizar, para as moléculas, o modelo de esferas rígidas. O modelo de esferas rígidas considera um perfil de energia potencial como o representado na Figura 1.12. A energia potencial de um par de moléculas será igual a zero para qualquer distância maior que um parâmetro  $\sigma$ , denominado diâmetro de colisão molecular. A energia potencial do par se torna igual a infinito para qualquer distância igual ou menor que  $\sigma$ .

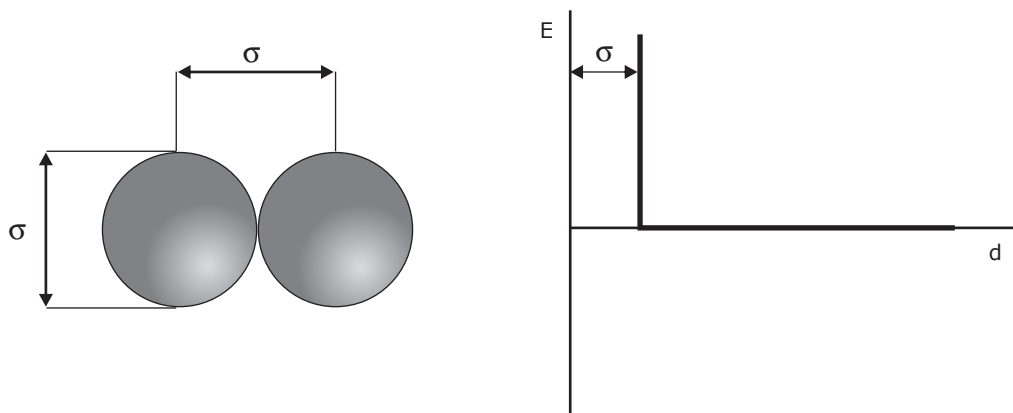


Figura 1.12 – O modelo de esferas rígidas.

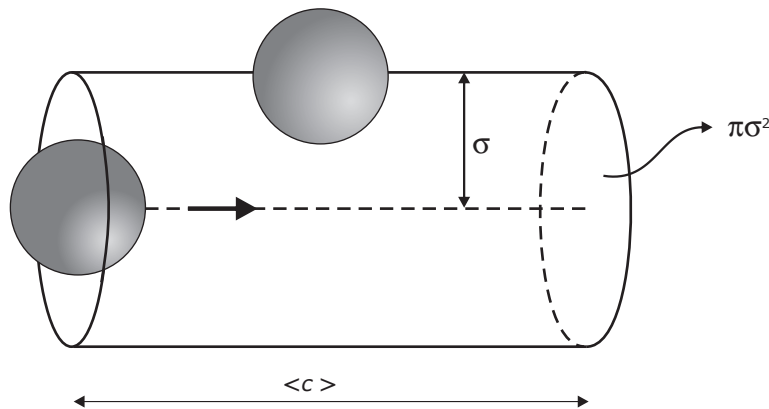


O diâmetro de colisão moléculas corresponde à menor distância de aproximação das moléculas. Em outras palavras pode-se dizer que as moléculas se comportam como esferas rígidas com diâmetro igual a  $\sigma$ . O diâmetro de colisão molecular é considerado constante, embora ele varie ligeiramente com a temperatura. Na Tabela 1.1 são apresentados os valores de alguns diâmetros de colisão molecular.

**TABELA 1.1 – DIÂMETROS DE COLISÃO MOLECULAR**

Gás	$\sigma$ /nm	Gás	$\sigma$ /nm
He	0,21	O <sub>2</sub>	0,36
Ar	0,37	CH <sub>4</sub>	0,41
Xe	0,49	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,43
H <sub>2</sub>	0,27	NH <sub>3</sub>	0,36
N <sub>2</sub>	0,38	CO <sub>2</sub>	0,37

Na unidade de tempo, uma molécula percorre, em média, uma distância igual a sua velocidade média,  $\langle c \rangle$ . Ao percorrer esta distância, a molécula irá se chocar com todas as moléculas que se encontram a uma distância menor que  $\sigma$  da sua trajetória como representado na Figura 1.13. Essa molécula irá se chocar com todas as moléculas que se encontram dentro de um cilindro cujo raio da base é igual a  $\sigma$  e cuja altura é  $\langle c \rangle$ . O valor  $\pi\sigma^2$  é denominado secção transversal de choque da molécula.



**Figura 1.13** – Colisões de uma molécula na unidade de tempo.

O número de moléculas contidas no cilindro será dado pelo produto do volume do cilindro pelo número de moléculas existentes na unidade de volume, ou seja,  $N^2\pi\sigma^2\langle c \rangle$ .

Considerando que todas as moléculas estão em movimento, deve-se utilizar a velocidade relativa [equação (1.78)]. Resulta, para o número de colisões sofridas por uma molécula na unidade de tempo, a expressão:

$$z_A = \pi\sigma^2 N' \langle c \rangle \sqrt{2} \quad (1.79)$$

A frequência de colisões bimoleculares pode agora ser facilmente obtida multiplicando o resultado da equação (1.79) pelo número de moléculas por unidade de volume e tendo o cuidado de dividir a expressão resultante por dois para não contar duas vezes uma mesma colisão. Assim, a frequência de colisões bimoleculares por unidade de volume será dada por:

$$z'_{AA} = \frac{\pi\sigma^2 (N')^2 \langle c \rangle \sqrt{2}}{2} \quad (1.80)$$

Enquanto a equação (1.79) fornece o número de colisões que uma molécula sofre na unidade de tempo, a equação (1.80) fornece colisões bimoleculares por unidade de tempo e por unidade de volume.

### Exemplo 1.10

Calcular a frequência de colisões entre as moléculas de hélio, sob pressão de 4 bar na temperatura de 300 K considerando o diâmetro de colisão molecular do hélio igual a 0,21 nm.

Nas condições propostas no problema, o número de moléculas por unidade de volume é dado por

$$N' = \frac{P\bar{N}}{RT} = \frac{4 \times 10^5 \times 6,02 \times 10^{23}}{8,314 \times 300} = 9,65 \times 10^{15} \text{ moléculas.m}^{-3}$$

A velocidade média é igual a

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8,314 \times 300}{\pi \times 4 \times 10^{-3}}} = 1260,1 \text{ m.s}^{-1}$$

Usando a equação (1.80), resulta para a frequência de colisões

$$z'_{AA} = \frac{\pi \times (0,21 \times 10^{-9})^2 \times (9,65 \times 10^{15})^2 \times 1260,1 \times \sqrt{2}}{2} = 1,15 \times 10^{16} \text{ colisões.s}^{-1}\text{m}^{-3}$$

## 1.20 – COLISÕES BIMOLECULARES ENTRE MOLÉCULAS DIFERENTES

Vamos considerar uma mistura gasosa formada por moléculas  $A$  e moléculas  $B$ , sendo o número de moléculas por unidade de volume igual a  $N'_A$  e  $N'_B$ , respectivamente. Vamos representar os diâmetros de colisão molecular de  $A$  e  $B$ , por  $\sigma_A$  e  $\sigma_B$ .

Utilizando um raciocínio semelhante ao utilizado anteriormente, e supondo inicialmente, todas as moléculas de  $B$  paradas, e só uma molécula de  $A$  em movimento, podemos afirmar que esta molécula irá se chocar com todas as moléculas contidas em um cilindro de altura igual a  $\langle c_{rel} \rangle_{AB}$  e raio da base igual a  $(\sigma_A + \sigma_B)/2$ , (Figura 1.14).

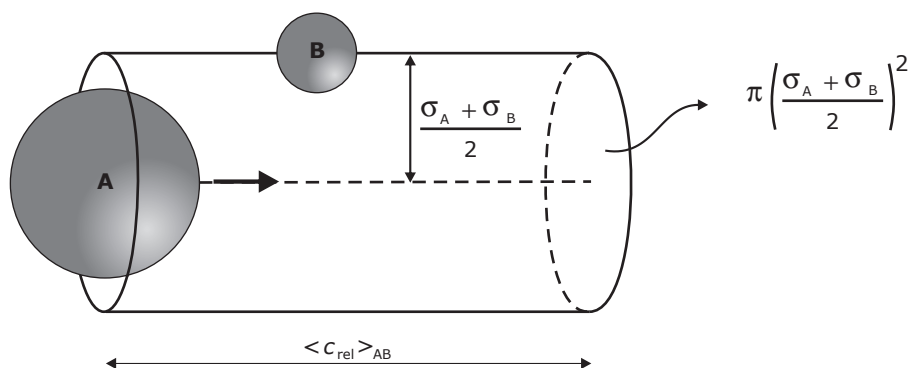


Figura 1.14 – Colisões bimoleculares entre moléculas diferentes.

O número de moléculas de  $B$  que colidirão com uma molécula de  $A$  será dado por:

$$N'_B \pi \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \langle c_{rel} \rangle_{AB}$$

Considerando que o número de moléculas de  $A$  por unidade de volume é igual a  $N'_A$ , a frequência de colisões entre  $A$  e  $B$  por unidade de volume será:

$$z'_{AB} = N'_A N'_B \pi \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \langle c_{rel} \rangle_{AB} \quad (1.81)$$

Agora não cabe dividir o resultado por dois, como foi feito na equação (1.80), pois sendo as moléculas diferentes não está sendo contada duas vezes cada colisão.

### Exemplo 1.11

Calcular a frequência de colisões entre as moléculas de hélio e as moléculas de argônio numa mistura equimolecular desses gases mantida a 400 K sob a pressão de  $3 \times 10^5$  Pa. Os diâmetros de colisão do hélio e do argônio são iguais, respectivamente a 0,21 nm e 0,37 nm.

Em primeiro lugar é preciso calcular o número de moléculas por unidade de volume para cada um dos gases. Sendo a mistura equimolecular, esse número será igual para os dois gases.

$$N'_{\text{He}} = N'_{\text{Ar}} = \frac{1,5 \times 10^5 \times 6,02 \times 10^{23}}{8,314 \times 400} = 2,72 \times 10^{25} \text{ moléculas.m}^{-3}$$

A massa reduzida pode ser calculada por

$$\mu = \frac{m_{\text{He}} m_{\text{Ar}}}{m_{\text{He}} + m_{\text{Ar}}} = \frac{4 \times 10^{-3} \times 40 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{-3} + 40 \times 10^{-3}} \frac{1}{6,02 \times 10^{23}} = 6,04 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

A velocidade média relativa, de acordo com a equação (1.76) é igual a

$$\langle c_{\text{rel}} \rangle = \sqrt{\frac{8 \times 1,38 \times 10^{-23} \times 400}{\pi \times 6,04 \times 10^{-27}}} = 1525,5 \text{ m.s}^{-1}$$

A frequência de colisões é calculada pela equação (1.81)

$$z'_{AB} = (2,72 \times 10^{25})^2 \pi \left( \frac{0,21 + 0,37}{2} \times 10^{-9} \right)^2 \times 1525,5 = 2,98 \times 10^{35} \text{ colisões.s}^{-1}\text{m}^{-3}$$

## 1.21 – COLISÕES BIMOLECULARES COM ENERGIA SUPERIOR A UM CERTO VALOR

A frequência de colisões bimoleculares com energia superior a um certo valor  $\varepsilon'$  pode ser obtida a partir da frequência de colisões bimoleculares sem nenhuma restrição, dada pela equação (1.81), sendo igual a:

$$(z'_{AB})_{\varepsilon > \varepsilon'} = z'_{AB} \exp(-\varepsilon'/kT) \left( 1 + \frac{\varepsilon'}{kT} \right) \quad (1.82)$$

## 1.22 – COLISÕES BIMOLECULARES COM ENERGIA CORRESPONDENTE À COMPONENTE FRONTAL SUPERIOR A UM DETERMINADO VALOR

A frequência de colisões bimoleculares com energia correspondente à componente frontal da velocidade superior a um determinado valor  $\varepsilon'$ , é importante uma vez que as reações químicas só ocorrem quando as moléculas reagentes colidem em condições tais que a energia correspondente às componentes frontais tomadas sobre o eixo que une as duas moléculas for superior a um certo valor de energia crítica. A Teoria Cinética dos Gases permite que esta frequência de colisões seja obtida e serve de base para a Teoria das Colisões Moleculares cujo objetivo é calcular a constante de velocidade de reações químicas como será visto adiante.

A frequência de colisões com essas restrições é dada por:

$$(z'_{AB})_{\varepsilon > \varepsilon', \theta = 0} = z'_{AB} \exp(-\varepsilon'/kT) \quad (1.83)$$

## 1.23 – COLISÕES TRIPLAS

A probabilidade de ocorrerem colisões triplas é sempre muito pequena e por isso elas são menos importantes que as bimoleculares. No caso de moléculas iguais, a frequência de colisões triplas por unidade de volume é dada por:

$$z'_{AAA} = 2\sqrt{2}\pi(N')^3 \sigma^5 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \quad (1.84)$$

No caso de moléculas diferentes, a frequência de colisões triplas por unidade de volume será dada por:

$$z'_{ABC} = 8\sqrt{2}\pi^{3/2} N'_A N'_B N'_C (kT)^{1/2} \left( \frac{1}{\mu_{AB}^{1/2}} + \frac{1}{\mu_{BC}^{1/2}} \right) \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \left( \frac{\sigma_B + \sigma_C}{2} \right)^2 \quad (1.85)$$

## 1.24 – PERCURSO LIVRE MÉDIO

Entre duas colisões sucessivas, a molécula percorre distâncias variáveis. Denomina-se percurso livre médio à distância média percorrida por uma molécula entre duas colisões sucessivas. Pode-se calcular o percurso livre médio dividindo a distância média percorrida por uma molécula na unidade de tempo pelo número de colisões que uma molécula sofre na unidade de tempo. Assim, o percurso livre médio será dado por:

$$\langle l \rangle = \frac{\langle c \rangle}{\pi\sqrt{2}N'\sigma^2 \langle c \rangle}$$

ou, então,

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\pi \sigma^2 \sqrt{2N'}} \quad (1.86)$$

### Exemplo 1.12

Calcular o percurso livre médio das moléculas de oxigênio contidas em um cilindro de aço de 50 litros sob a pressão de 150 atm na temperatura de 25 °C. O diâmetro de colisão molecular do oxigênio é igual a 0,36 nm.

Nas condições do problema o número de moléculas por unidade de volume é dado por

$$N' = \frac{P\bar{N}}{RT} = \frac{150 \times 1,013 \times 10^5 \times 6,02 \times 10^{23}}{8,314 \times 298,15} = 3,69 \times 10^{27} \text{ moléculas.m}^{-3}$$

De acordo com a equação (1.86), o percurso livre médio será

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\pi \sigma^2 \sqrt{2N'}} = \frac{1}{\pi \times (0,36 \times 10^{-9})^2 \times \sqrt{2} \times 3,69 \times 10^{27}} = 4,71 \times 10^{-10} \text{ m}$$

## 1.25 – LEI DA DISTRIBUIÇÃO DOS PERCURSOS LIVRES

Entre duas colisões sucessivas, as moléculas percorrem distâncias variáveis denominadas percursos livres. Sendo estas distâncias variáveis, é possível obter uma lei da distribuição dos percursos livres.

Seja  $\phi(l)$  a probabilidade de uma molécula percorrer uma distância  $l$  sem sofrer colisão e  $\phi(l+dl)$  a probabilidade de uma molécula percorrer uma distância  $l+dl$  sem sofrer colisão.

A probabilidade da molécula sofrer uma colisão, ao percorrer a distância  $dl$ , será proporcional a essa distância, ou seja,  $Kdl$ . Sendo  $dl$  uma distância pequena, a probabilidade de ocorrer mais de uma colisão é desprezível.

A probabilidade de uma molécula não colidir, ao percorrer uma distância  $dl$ , será dada por  $(1 - Kdl)$ . A probabilidade de dois eventos independentes ocorrerem simultaneamente é igual ao produto das probabilidades individuais, o que permite escrever:

$$\phi(l+dl) = \phi(l)(1 - Kdl) = \phi(l) - K\phi(l)dl \quad (1.87)$$

Por outro lado, desenvolvendo  $\phi(l+dl)$  em série de Taylor:

$$\phi(l+dl) = \phi(l) + \phi'(l)dl + \frac{\phi''(l)}{2!}(dl)^2 + \dots \quad (1.88)$$

Usando os dois primeiros termos do desenvolvimento e desprezando os infinitésimos de segunda ordem em diante, a equação (1.88) se reduz a:

$$\phi(l+dl) = \phi(l) + \phi'(l)dl \quad (1.89)$$

Comparando as equações (1.87) e (1.89),

$$\phi(l) + \phi'(l)dl = \phi(l) - K\phi(l)dl \quad (1.90)$$

Lembrando que  $\phi'(l) = d\phi(l)/dl$ , a equação (1.90) pode ser rearranjada e posta sob a forma:

$$-Kdl = \frac{d\phi(l)}{\phi(l)} \quad (1.91)$$

Integrando a equação (1.91) e fazendo a constante de integração igual a  $-\ln A$ , obtém-se:

$$-Kl = \ln\phi(l) - \ln A$$

$$\phi(l) = A \exp(-Kl) \quad (1.92)$$

O valor da constante  $A$  é obtido pela normalização da equação (1.92), uma vez que ela deve representar uma probabilidade, portanto:

$$\int_0^{\infty} A \exp(-Kl) dl = 1 \quad (1.93)$$

Resolvendo a equação (1.93) obtém-se  $A=K$ , o que substituído em (1.92) permite escrever:

$$\phi(l) = K \exp(-Kl) \quad (1.94)$$

Uma vez obtida a equação (1.94), que fornece a probabilidade de uma molécula percorrer uma distância  $l$  sem sofrer colisão, é possível calcular o percurso livre médio:

$$\langle l \rangle = \int_0^{\infty} l K \exp(-Kl) dl = \frac{1}{K} \quad (1.95)$$

Substituindo  $K=1/\langle l \rangle$ , obtido em (1.95), na equação (1.94), resulta:

$$\phi(l) = \frac{1}{\langle l \rangle} \exp(-l/\langle l \rangle) \quad (1.96)$$

A equação (1.96) pode ser agora utilizada para calcular a probabilidade de uma molécula percorrer uma distância maior ou igual a  $s$ , sem colidir. Para tanto, integra-se  $\phi(l)dl$  entre  $s$  e  $\infty$ ,

$$\begin{aligned} \phi(l \geq s) &= \int_s^{\infty} \frac{1}{\langle l \rangle} \exp(-l/\langle l \rangle) dl \\ \phi(l \geq s) &= \exp(-s/\langle l \rangle) \end{aligned} \quad (1.97)$$

## 1.26 – LEI DA DISTRIBUIÇÃO DOS PERCURSOS LIVRES DAS MOLÉCULAS QUE ATRAVESSAM UM PLANO

A probabilidade de uma molécula ter percurso livre compreendido entre  $l$  e  $l+dl$  é dada por

$$d\phi(l) = \frac{1}{\langle l \rangle} \exp(-l/\langle l \rangle) dl \quad (1.98)$$

A probabilidade de uma molécula, com percurso livre  $l$ , atravessar um plano é proporcional a  $l$ , pois quanto maior for esse valor, maior será a probabilidade que a molécula venha a atravessar o plano.

$$\phi(\text{atravessar}) = K'l \quad (1.99)$$

A probabilidade dos dois eventos ocorrerem simultaneamente, isto é, de uma molécula com percurso livre compreendido entre  $l$  e  $l+dl$  atravessar um plano será dada pelo produto das probabilidades (1.98) e (1.99)

$$d\phi(l, \text{atravessar}) = \frac{1}{\langle l \rangle} \exp(-l/\langle l \rangle) K'l dl \quad (1.100)$$

Normalizando a equação (1.100), obtém-se o valor da constante de normalização  $K'$

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{\langle l \rangle} \exp(-l/\langle l \rangle) K'l dl = 1$$



$$K' = \frac{1}{\langle l \rangle} \quad (1.101)$$

Substituindo o valor de  $K'$ , dado pela equação (1.101) na equação (1.100), obtém-se:

$$\phi(l, \text{atravessar}) = \frac{1}{\langle l \rangle^2} l \exp(-l/\langle l \rangle) \quad (1.102)$$

Usando a equação (1.102), pode-se calcular o percurso livre médio das moléculas que atravessam um plano.

$$\begin{aligned} \langle l \rangle_{\text{atravessam}} &= \int_0^{\infty} l \frac{1}{\langle l \rangle^2} l \exp(-l/\langle l \rangle) dl \\ \langle l \rangle_{\text{atravessam}} &= 2\langle l \rangle \end{aligned} \quad (1.103)$$

O resultado obtido em (1.103) pode parecer surpreendente, mas é explicável pelo fato das moléculas que atravessam um plano constituírem uma subpopulação do total das moléculas. As moléculas que atravessam o plano são aquelas que possuem os maiores percursos livres, razão pela qual apresentam um percurso livre médio igual ao dobro do apresentado pelo conjunto total das moléculas gasosas.

É possível demonstrar que as moléculas que chegam num plano sofreram sua última colisão, em média, a uma distância igual a

$$\langle d \rangle = \frac{2}{3} \langle l \rangle \quad (1.104)$$

O resultado apresentado em (1.104) é importante e será utilizado quando do estudo dos fenômenos de transporte em nível molecular.

## 1.27 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**1.1)** Calcule a velocidade mais provável, a velocidade média e a velocidade eficaz das moléculas de hélio na temperatura de 27°C. Compare os resultados com a velocidade de propagação do som no hélio (3474 km.h<sup>-1</sup>).

**1.2)** A energia cinética de translação de um mol de oxigênio é igual a 250 J a uma certa temperatura. Qual será a velocidade eficaz nestas condições?

**1.3)** Qual a velocidade média das moléculas de metano na temperatura de 27°C? A que temperatura as moléculas de argônio possuirão tal velocidade média?

- 1.4) Calcule a energia cinética total das moléculas contidas em um mol de gás monoatômico na temperatura de 27 °C.
- 1.5) Que relação existe entre a velocidade média das moléculas de um gás maxweliano a 150 °C e a 25 °C?
- 1.6) Qual a velocidade eficaz das moléculas de Ne na temperatura em que a energia cinética de translação é igual a 4 kJ.mol<sup>-1</sup>?
- 1.7) Calcule a fração de moléculas de hidrogênio que possui energia cinética translacional superior a  $kT$  na temperatura de 25 °C.
- 1.8) Um recipiente de cinco litros de capacidade contém 142 gramas de cloro sob pressão de 10 atm. Calcule o número de moléculas de cloro que, nestas condições, possuem velocidade superior à velocidade mais provável.
- 1.9) Calcule o número de moléculas de hidrogênio, contidas em um litro de gás sob pressão de 1 atm e na temperatura de 27 °C, que apresentam energias compreendidas entre 5  $kT$  e 10  $kT$ .
- 1.10) Que fração de moléculas gasosas possui energia superior à energia cinética média? Idem para a energia mais provável?
- 1.11) Calcule a fração de moléculas de oxigênio, por intervalo unitário de velocidade, tendo uma velocidade tal que sua energia cinética translacional seja igual a  $kT$  na temperatura de 25 °C.
- 1.12) Para uma certa massa gasosa, mantida a uma temperatura  $T$ , verificou-se que a fração de moléculas com energia superior a um certo valor  $\varepsilon'$  era 0,01. Duplicando a temperatura, verificou-se que a fração de moléculas com energia superior  $\varepsilon'$  passou a ser 0,08. Calcule o valor de  $\varepsilon'$  em termos de  $kT$ .
- 1.13) Um recipiente esférico de 2 litros de capacidade contém He sob pressão de 6 atm. A velocidade média das moléculas de He nessas condições é de  $1,5 \times 10^3$  m.s<sup>-1</sup>. Calcule a massa de He que deve ser adicionada, isotermicamente, ao recipiente para que o número de moléculas com velocidade superior à velocidade média seja de  $3 \times 10^{23}$ .
- 1.14) Supondo que a temperatura da atmosfera terrestre permanece constante, igual a 25 °C, calcule a altura acima do nível do mar para a qual a pressão barométrica se reduz à metade. (Considere a massa molar média do ar como sendo igual a  $28,8 \times 10^{-3}$  kg.mol<sup>-1</sup>).
- 1.15) Calcule qual será a composição do ar atmosférico a 10000 m de altitude supondo que a atmosfera possui uma temperatura constante de 25 °C. A composição do ar ao nível do mar é: 80 % de nitrogênio e 20 % de oxigênio em volume.
- 1.16) Conforme informações obtidas pela sonda Viking, a atmosfera marciana é composta quase que exclusivamente por gás carbônico. Supondo que o único gás existente na atmosfera daquele planeta seja o CO<sub>2</sub> e, sabendo que a aceleração gravitacional é de 400 cm.s<sup>-2</sup>, calcule a altitude, acima do solo, na qual a pressão se reduz à metade de seu valor ao nível

do solo. Suponha que a temperatura da atmosfera marciana é constante e igual a  $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$  e despreze a curvatura do planeta.

**1.17)** Calcule o número de moléculas que existe em uma coluna da atmosfera terrestre com  $1\text{ cm}^2$  de área e com a altura de  $10\text{ km}$ . Admita que o ar seja formado por uma única espécie molecular, de massa igual a  $29\text{ u.m.a.}$ , e que a temperatura da atmosfera seja constante e igual a  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A pressão ao nível do mar é de  $1\text{ atm}$ .

**1.18)** Em um longínquo planeta, a atmosfera é composta exclusivamente por metano e gás carbônico sendo que, ao nível do solo existe  $50\%$  de cada uma das espécies moleculares e a pressão é de  $0,4\text{ atm}$ . Se a mencionada atmosfera for isotérmica com temperatura de  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  e se a aceleração gravitacional for de  $5\text{ m.s}^{-2}$ , calcule em que altitude a massa específica da mesma será de  $0,24\text{ g.L}^{-1}$ ?

**1.19)** Calcule o coeficiente de variação do volume de um balão sonda com a altitude, em torno de  $5.000\text{ m}$ , em um planeta cuja atmosfera é constituída exclusivamente de metano e cuja aceleração gravitacional é de  $5\text{ m.s}^{-2}$ . Admita que a temperatura da atmosfera do planeta é constante e igual a  $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**1.20)** Apesar de bem menor que a Terra, Marte possui a maior montanha conhecida do sistema solar; o monte Olympus com cerca de  $13.000\text{ m}$  de altura. No cimo desta elevação, a tênue atmosfera marciana, composta quase exclusivamente de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ , é equimolecular nestes gases sendo a concentração de cada um deles igual a  $6 \times 10^{16}\text{ moléculas.cm}^{-3}$ . A partir deste dado, estime a composição da atmosfera marciana na altura que divide aquela atmosfera em duas camadas contendo o mesmo número total de moléculas (desconsidere a curvatura do planeta). A temperatura média da atmosfera é de  $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o diâmetro médio do planeta é de  $6,76 \times 10^6\text{ m}$  e a aceleração gravitacional é de  $3,70\text{ m.s}^{-2}$ .

**1.21)** Em uma atmosfera planetária isotérmica a  $300\text{ K}$ , constituída de hélio, com uma pressão atmosférica ao nível zero de  $0,5\text{ atm}$  e com uma aceleração gravitacional de  $5\text{ m.s}^{-2}$ , sobe uma aeronave com velocidade constante de  $20\text{ m.s}^{-1}$ . A aeronave transporta um recipiente de  $100\text{ L}$  de capacidade, previamente evacuado, no qual é aberto um orifício de área igual a  $1 \times 10^{-2}$  no instante em que a aeronave inicia a ascensão. Admitindo que as moléculas que penetram no recipiente não mais o abandonam, qual será a pressão no interior do mesmo quando a aeronave atingir  $5000\text{ m}$ ?

**1.22)** A entalpia de um mol de oxigênio gasoso pode ser fornecida pela expressão:

$$\bar{H} = cte + 7,667T + 3 \times 10^{-4}T^2 \text{ cal.mol}^{-1}$$

Estime a temperatura característica de vibração das moléculas do gás.

**1.23)** Sabendo que o calor específico do cloro gasoso, a pressão constante, é igual a  $0,115\text{ cal.K}^{-1}\text{g}^{-1}$  na temperatura de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , calcule a temperatura característica de vibração das moléculas de cloro.

1.24) Um certo gás possui moléculas triatômicas lineares. Na temperatura de 27 °C sua capacidade térmica a pressão constante é  $\overline{C}_p = 8,8 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Sabendo que as temperaturas características de vibração da molécula são iguais duas a duas, e que uma delas é 1200 K, estime as outras temperaturas características de vibração.

1.25) Sabendo que para a amônia a 25 °C,  $\overline{C}_v = 6,57 \text{ cal.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , calcule a contribuição vibracional para  $\overline{C}_v$  nessa temperatura.

1.26) A relação entre as capacidades térmicas a pressão constante e a volume constante de um gás diatômico é 1,34 a uma dada temperatura e 1,31 a uma temperatura 100 °C acima daquela. Estime a temperatura característica de vibração do gás.

1.27) Um recipiente cúbico de 10 cm de aresta contém oxigênio a uma pressão de 1 atm na temperatura de 25 °C. Calcule o número de colisões das moléculas de gás contra as paredes do recipiente por unidade de tempo.

1.28) A pressão de vapor do naftaleno ( $\overline{M} = 128 \text{ g.mol}^{-1}$ ) é de 0,133 mmHg a 27°C. Calcule a perda de peso de uma célula de Knudsen contendo naftaleno e possuindo um orifício circular de 0,5 mm de diâmetro, em um período de 2 horas, quando colocada em uma câmara previamente evacuada.

1.29) Uma linha de vácuo, operando a 27 °C, possui um volume de 10 litros e em seu interior a pressão é, inicialmente, de  $1 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ . Um orifício, com área de  $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ , permite que o ar externo penetre na linha. A pressão externa é de 1 atm e a massa molar média do ar pode ser considerada igual a 29  $\text{g.mol}^{-1}$ . Calcule o tempo necessário para que a pressão na linha de vácuo atinja o valor de  $1 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$ .

1.30) Um balão de borracha, perfeitamente elástico, está cheio de hidrogênio na temperatura de 27 °C. Neste balão existe um orifício cujo diâmetro é de  $2 \times 10^{-2} \text{ cm}$ . Supondo que o gás permaneça a uma temperatura e pressão constantes, determine o coeficiente de variação do volume do balão com o tempo.

1.31) Um astronauta, em atividade extraveicular, tem seu tanque de oxigênio (volume de 5 litros) atingido por um meteorito que provoca uma perfuração com área de 0,01  $\text{cm}^2$ . No instante em que o evento ocorre, a pressão no tanque é de 5 atm. Admitindo que a pressão no tanque seja a pressão do gás que chega aos pulmões do astronauta e que o mesmo não possa sobreviver além de 3 minutos depois que a pressão do oxigênio baixa para 0,02 atm, calcule o tempo que lhe resta de vida. Admita que o gás se mantém a 27 °C.

1.32) Calcule o percurso livre médio das moléculas de Kriptônio ( $\sigma = 4 \times 10^{-10} \text{ m}$ ;  $\overline{M} = 84 \text{ g.mol}^{-1}$ ) quando este gás se encontra sob pressão de 2 atm e em condições tais que a energia cinética média de suas moléculas seja de  $8,28 \times 10^{-14} \text{ erg.molécula}^{-1}$ .

1.33) Que intervalo de tempo deve existir, em média, entre duas colisões intermoleculares consecutivas em que participa a mesma molécula, quando se considera uma massa gasosa

de hélio mantida a 27 °C e sob pressão de 2 atm? O diâmetro de colisão molecular do hélio é de 2,1 Å.

**1.34)** Um recipiente de dois litros de capacidade, mantido a 27 °C, contém Ne (Massa molar = 20,18 g.mol<sup>-1</sup>). O recipiente possui um orifício de 0,12 mm de raio por onde as moléculas do gás podem escapar. Calcule o tempo necessário para que as colisões Ne-Ne se reduzam à metade do valor original supondo que as moléculas que abandonam o recipiente não mais retornam ao mesmo.

**1.35)** Qual o tempo necessário para que a pressão em uma linha de vácuo aumente 10 vezes, considerando que a pressão de trabalho da linha é de 10<sup>-5</sup> mmHg e que um orifício circular de 2×10<sup>-2</sup> mm de raio é o responsável pelo aumento da pressão? O volume total da linha é de 50 litros, a temperatura de trabalho é de 300 K e a pressão externa é de 1 atm. A massa molar média do ar é de 28,9 g.mol<sup>-1</sup>.

**1.36)** Calcule o número de colisões moleculares, por unidade de tempo, que têm lugar em 1 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> na temperatura de 0 °C e sob a pressão de 1 atm, sabendo que nessas condições o percurso livre médio das moléculas de H<sub>2</sub> é de 1,67×10<sup>-5</sup> cm.

**1.37)** O volume total de uma linha de vácuo é de 22,4 litros. Ao evacuar o sistema, verificou-se que um orifício está permitindo que o ar penetre no sistema provocando um aumento de pressão tal que  $dP/dt = 0,002 \text{ atm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Considerando ar como um gás ideal de massa molar igual a 29 g.mol<sup>-1</sup> e supondo uma temperatura ambiente de 0 °C e pressão de 1 atm, calcule a área do orifício por onde ocorre o vazamento.

**1.38)** Uma célula de Knudsen, contendo cristais de ácido benzóico, é pesada e colocada em uma câmara evacuada a uma temperatura de 70 °C durante uma hora. O orifício circular, por onde a efusão ocorre, possui 0,60 mm de diâmetro. Calcule a pressão de vapor do ácido benzóico sólido, naquela temperatura, sabendo que a perda de peso da célula foi de 56,7 mg.

**1.39)** A pressão residual no espaço interestelar é de aproximadamente 10<sup>-29</sup> mmHg a uma temperatura de cerca de 5 K. Calcule o percurso livre médio dos átomos de hélio nessas condições sabendo que o seu diâmetro de colisão molecular é de 2,6 Å.

**1.40)** O bulbo de uma lâmpada de vapor de mercúrio possui um volume de 50 cm<sup>3</sup> e contém em seu interior 2 mg de Hg. Sabendo que a temperatura de trabalho da lâmpada é de 200 °C, calcule o percurso livre médio dos átomos de mercúrio nessas condições. A massa molar do mercúrio é igual a 0,2 kg.mol<sup>-1</sup> e o seu diâmetro de colisão molecular é igual a 3,0 Å.

**1.41)** A uma certa altitude da atmosfera terrestre, a relação entre o número de colisões que ocorrem entre as moléculas de oxigênio e as que ocorrem entre as moléculas de nitrogênio entre si é 3,45 x 10<sup>-4</sup>. Admitindo que os diâmetros de colisão molecular de ambas as espécies são iguais e que a temperatura da atmosfera terrestre se mantenha constante em 27 °C, calcule a altitude em que esta relação ocorre. A composição da atmosfera ao nível do mar é 80 % de nitrogênio e 20 % de oxigênio em volume.

1.42) Um recipiente com um volume de 10 litros, dotado de um orifício de  $0,1 \text{ cm}^2$  em uma região delgada de suas paredes, contém inicialmente hélio a uma pressão de 4 atm na temperatura de  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em um determinado tempo zero, o recipiente é levado para uma região evacuada. Calcule o número total de colisões bimoleculares que ocorrem entre as moléculas que se encontram no recipiente desde o tempo zero até o instante em que a pressão no interior do mesmo cai para 1 atm. Admita que as moléculas que efundem de recipiente não mais retornam ao mesmo e que a temperatura permanece constante. O diâmetro de colisão molecular do hélio é igual a  $2,1 \text{ \AA}$ .

## RESPOSTAS

1.1)  $1,12 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$  ;  $1,26 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$  ;  $1,37 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$

1.2)  $125 \text{ m.s}^{-1}$

1.3)  $630,2 \text{ m.s}^{-1}$

1.4) 3741 J

1.5) 1,19

1.6)  $629 \text{ m.s}^{-1}$

1.7) 0,574

1.8)  $6,91 \times 10^{23}$  moléculas

1.9)  $4,12 \times 10^{20}$  moléculas

1.10) 0,39 ; 0,79

1.11)  $2,11 \times 10^{-3}$

1.12)  $4,85 kT$

1.13)  $2,9 \times 10^{-3} \text{ kg}$

1.14) 6078,4 m

1.15)  $\text{N}_2 = 82,5 \%$  ;  $\text{O}_2 = 17,5 \%$

1.16) 3,37 km

1.17)  $1,46 \times 10^{25}$  moléculas

1.18) 10,1 km

1.19)  $6,12 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$

1.20)  $\text{CO}_2 = 52,5 \%$  ;  $\text{CO} = 47,5 \%$

1.21)  $3,91 \times 10^4 \text{ Pa}$

1.22) 968 K

1.23) 718 K

- 1.24) 1579 K  
1.25)  $2,38 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$   
1.26) 526 K  
1.27)  $1,64 \times 10^{26}$  colisões  
1.28)  $7,16 \times 10^{-5}$  kg  
1.29) 0,223 s  
1.30)  $-1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$   
1.31) 7 min 8 s  
1.32)  $3,83 \times 10^{-8}$  m  
1.33)  $8,28 \times 10^{-11}$  s  
1.34) 1,82 min  
1.35) 0,04 s  
1.36)  $1,37 \times 10^{35} \text{ colisões.m}^{-3}\text{s}^{-1}$   
1.37)  $0,4 \times 10^{-6} \text{ m}^2$   
1.38) 0,16 mmHg  
1.39)  $1,7 \times 10^{23}$  m  
1.40)  $2,1 \times 10^{-5}$  m  
1.41) 160 km  
1.42)  $1,76 \times 10^{34}$  colisões

## 2. Fenômenos de Transporte

Neste capítulo serão estudados fenômenos de transporte sob o ponto de vista molecular, utilizando o modelo de gás ideal desenvolvido na Teoria Cinética dos Gases. Serão abordados os transportes, por movimento molecular, de: energia térmica, *momentum* e massa. O transporte de energia está associada a condutividade térmica e a correspondente Lei de Fourier. O transporte de *momentum* ou quantidade de movimento está associado ao fenômeno da viscosidade sendo regido pela Lei de Newton. O transporte de massa corresponde ao fenômeno da difusão, regido pela Lei de Fick.

Entende-se por fluxo, a quantidade física transportada por unidade de área perpendicular à direção de transporte e por unidade de tempo. Vazão, por outro lado, é definida como a quantidade transportada por unidade de tempo. Representando o fluxo por  $J$  e a vazão por  $Q$  é fácil verificar que:

$$J = \frac{Q}{A} \quad (2.1)$$

onde  $A$  é a área da seção perpendicular à direção de transporte.

Em qualquer dos três casos, o fluxo é proporcional ao gradiente de uma propriedade física responsável pelo transporte. Pode-se, então, escrever uma equação geral para os fenômenos de transporte sob a forma:

$$J = -B\nabla Y \quad (2.2)$$

Na equação (2.2),  $\nabla Y$  representa o gradiente da grandeza  $Y$ . A equação, assim como está escrita, é independente do sistema de coordenadas, o que é conveniente, pois permite que facilmente seja escolhido o sistema de coordenadas mais adequado para a solução de um particular problema de transporte. O operador  $\nabla$  (nabla) pode ser obtido em tabelas para os diferentes sistemas de coordenadas. Para exemplificar, vamos considerar o operador  $\nabla$  em coordenadas cartesianas ortogonais:

$$\nabla = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.3)$$

Como se pode observar, este operador é um operador vetorial que ao ser aplicado a um escalar  $Y$  fornecerá como resultado uma grandeza vetorial que é o gradiente. Aplicando a forma cartesiana do operador [equação (2.3)] na equação (2.2) obtém-se a equação de transporte em coordenadas cartesianas ortogonais:



$$J = -B \left( \vec{i} \frac{\partial Y}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial Y}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial Y}{\partial z} \right) \quad (2.4)$$

A equação (2.2) indica que o fluxo é proporcional ao gradiente de uma grandeza  $Y$ , responsável pelo transporte. O sinal negativo significa que o transporte acontece no sentido do gradiente negativo, ou seja, da região de maior potencial para a de menor potencial. O transporte de energia térmica ocorre da região de maior temperatura para a de menor temperatura, o transporte de massa ocorre da região de maior concentração para a de menor e assim sucessivamente.

Se considerarmos o transporte monodimensional, e supondo que o eixo de transporte seja o eixo  $z$ , a equação (2.4) pode ser escrita:

$$J_z = -B \frac{\partial Y}{\partial z} \quad (2.5)$$

Particularizando a equação (2.5) para o transporte de energia térmica, *momentum* e massa, resulta:

a) fluxo de calor:  $J_z = -\kappa_T \frac{\partial T}{\partial z}$  (Lei de Fourier)

b) fluxo de *momentum*:  $J_z = -\eta \frac{\partial v}{\partial z}$  (Lei de Newton)

c) fluxo de massa:  $J_z = -D \frac{\partial c}{\partial z}$  (Lei de Fick)

Nestas equações aparecem os coeficientes  $\kappa_T$ ,  $\eta$  e  $D$ , que são denominados, respectivamente: condutividade térmica, viscosidade e coeficiente de difusão.

Estas leis foram inicialmente propostas de forma empírica, como uma generalização dos resultados experimentais. Nosso propósito é explicá-las em termos da estrutura das substâncias, obtendo os valores dos coeficientes  $\kappa_T$ ,  $\eta$  e  $D$  em função de parâmetros do gás de Maxwell.

## 2.1 – EQUAÇÃO GERAL DE TRANSPORTE

As leis da distribuição de Maxwell e Boltzmann valem para sistemas gasosos em equilíbrio, que obedecem as leis da mecânica clássica. Nos sistemas em equilíbrio, a temperatura é uniforme; a pressão é a mesma em todos os pontos; o número de moléculas que atravessa um plano em um sentido é igual ao número de moléculas que atravessa o mesmo plano em

sentido oposto. Num sistema em equilíbrio não há gradientes de temperatura, pressão ou concentração e, conseqüentemente, não há transporte.

Vamos tratar de sistemas que não se encontram em equilíbrio, uma vez que só nestes é que podem ocorrer fenômenos de transporte. O assunto é matematicamente complexo e será aqui abordado de forma elementar introduzindo algumas simplificações. Vamos considerar sistemas com pequenas perturbações, de modo a continuar válida a distribuição de Maxwell. Sistemas nessa situação são denominados sistemas quase em equilíbrio. As equações deduzidas serão válidas para sistemas diluídos.

Considerando um gás diluído, de concentração  $N' = N/V$ , podemos dizer que o número de moléculas que atravessa um plano, de área  $A$ , na unidade de tempo e num determinado sentido é dado por:

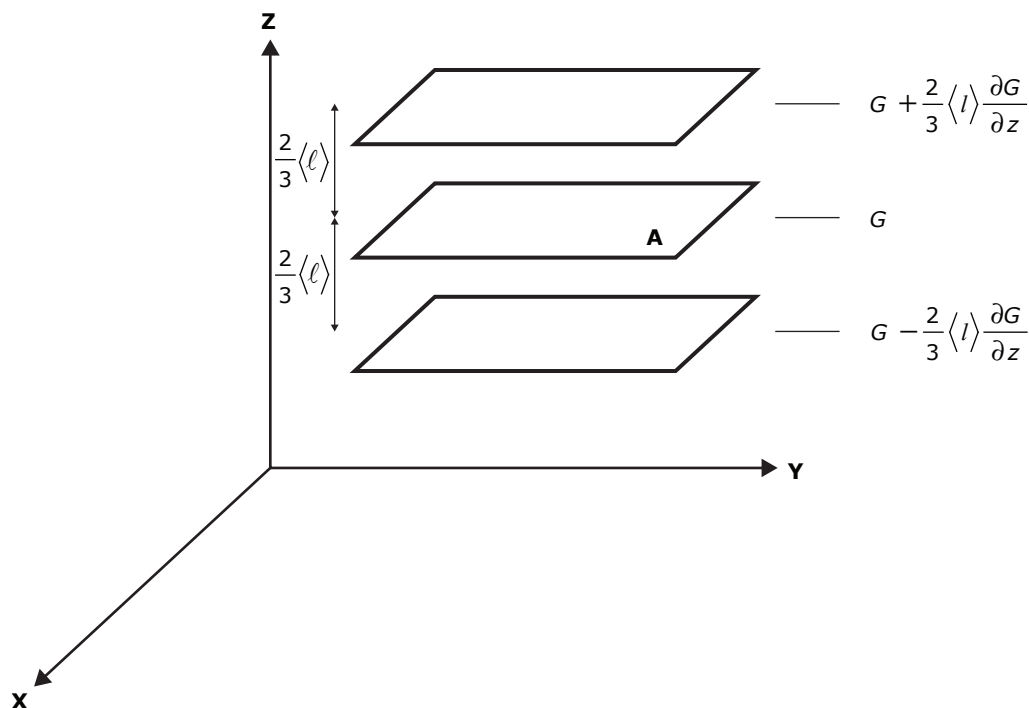
$$N' \langle u_+ \rangle A = \frac{N' \langle c \rangle}{4} A \quad (2.6)$$

Se cada molécula transportar uma propriedade de valor  $G$ , o transporte de  $G$  através do plano de área  $A$ , em um sentido e na unidade de tempo será:

$$\frac{N' \langle c \rangle}{4} A G \quad (2.7)$$

Sendo o número de moléculas que atravessa o plano em um sentido igual ao número de moléculas que atravessa o plano no sentido oposto, o transporte líquido de  $G$  através do plano será igual a zero.

Considere-se agora uma massa gasosa na qual exista um gradiente de  $G$  ao longo do eixo  $z$ , ao longo do qual se dará o transporte (Figura 2.1).



**Figura 2.1** – Transporte de uma propriedade  $G$ , ao longo do eixo  $z$ .

Na Figura 2.1, está representado um plano de controle, de área  $A$ , localizado a uma altura tal que o valor da propriedade responsável pelo transporte seja igual a  $G$ . Considere-se dois outros planos, de área  $A$ , iguais e paralelos ao anterior, situados abaixo e acima do primeiro e separados dele por uma distância igual a  $\frac{2}{3} \langle l \rangle$ . O valor da propriedade  $G$ , no plano inferior, será dado por:

$$G - \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G}{\partial z} \quad (2.8)$$

e no plano superior será igual a:

$$G + \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G}{\partial z} \quad (2.9)$$

Conforme foi visto na Teoria Cinética dos Gases, as moléculas que chegam ao plano de controle, vindas de baixo para cima, sofreram sua última colisão, em média, a uma distância igual a  $\frac{2}{3} \langle l \rangle$ , ou seja, na altura correspondente ao plano inferior. O valor da propriedade transportada pelas moléculas só se altera quando estas sofrem colisão, portanto, as moléculas

que chegam ao plano de controle, vindas de baixo para cima, transportam um valor de  $G$ , em média, correspondente ao valor de  $G$  no plano inferior, dado pela equação (2.8). Substituindo este valor na equação (2.7), o valor de  $G$  transportado através do plano de área  $A$ , na unidade de tempo, de baixo para cima, será dado por:

$$G\uparrow = \frac{N'A}{4} \langle c \rangle \left[ G - \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G}{\partial z} \right] \quad (2.10)$$

Considerando agora que as moléculas que atravessam o plano de controle, vindas de cima para baixo, sofrem sua última colisão, em média, a uma altura correspondente ao plano superior, onde o valor de  $G$  é dado pela equação (2.9), pode-se escrever para a quantidade de  $G$  transportada de cima para baixo:

$$G\downarrow = \frac{N'A}{4} \langle c \rangle \left[ G + \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G}{\partial z} \right] \quad (2.11)$$

O transporte líquido de  $G$ , através do plano de área  $A$ , na unidade de tempo, é obtido subtraindo a equação (2.11) da equação (2.10):

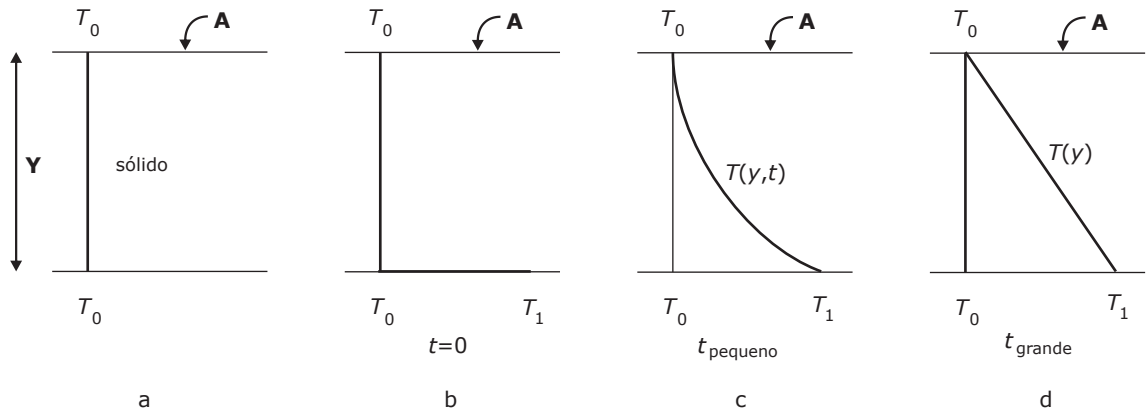
$$G\uparrow - G\downarrow = -\frac{N'A}{4} \langle c \rangle \frac{4}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G}{\partial z} \quad (2.12)$$

Para obter o fluxo através do plano de controle, divide-se a equação (2.12) pela área, obtendo-se a chamada equação geral de transporte.

$$J_z = -\frac{1}{3} N' \langle c \rangle \langle l \rangle \frac{\partial G}{\partial z} \quad (2.13)$$

## 2.2 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA – LEI DE FOURIER

Antes de tratarmos, especificamente, da condutividade térmica em gases, é necessário fazer algumas considerações de caráter geral. Para tanto, vamos considerar uma chapa de material sólido, de área  $A$ , contida entre duas placas de área grande, paralelas e separadas por uma distância  $Y$ , conforme mostrado na Figura 2.2.



**Figura 2.2** – Condutividade térmica.

Inicialmente, todo o sistema se encontra em equilíbrio térmico, a uma temperatura  $T_0$ . Nessas condições não há transporte de energia térmica uma vez que não há gradiente de temperatura [Figura 2.2a].

A fim de criar um gradiente de temperatura, em um determinado tempo,  $t = 0$ , a chapa inferior é subitamente levada até a temperatura  $T_1$ , maior que a temperatura  $T_0$  [Figura 2.2b].

Uma vez que haja uma diferença de temperatura no sistema, ocorre transporte de energia térmica ao longo do eixo  $Y$ . Com o passar do tempo, o perfil de temperatura se modifica e atinge a situação representada na Figura 2.2c. Nessas condições, a temperatura em cada ponto do sistema passa a ser função da posição  $y$ , e do tempo  $t$ . Em outras palavras, o perfil de temperatura é uma função do tempo.

Após um certo tempo, o sistema atinge o chamado estado estacionário e passa a apresentar um perfil de temperatura linear. O estado estacionário não deve ser confundido com o estado de equilíbrio. Neste, a temperatura do sistema é uniforme e não há transporte de energia térmica. O estado estacionário não é um estado de equilíbrio, mas sim, um estado caracterizado por um gradiente constante e, no caso, um perfil de temperatura linear.

Nessas condições, um fluxo constante de calor é necessário para manter a diferença de temperatura  $\Delta T = T_1 - T_0$ . O fluxo de calor é proporcional ao decréscimo de temperatura ao longo da distância  $Y$ , ou seja:

$$J = -\kappa_T \frac{\Delta T}{Y} \quad (2.14)$$

A equação (2.14) é a forma finita da chamada Lei de Fourier, e a constante de proporcionalidade  $\kappa_T$ , é denominada condutividade térmica. A Lei de Fourier é válida apenas para transporte de calor por condução em estado estacionário.

O transporte de calor pode ocorrer por condução, convecção e radiação. No caso de sólidos, apenas o mecanismo de condução está presente. Para os líquidos, além da condução,

ocorre transporte de energia térmica por convecção, isto é, por movimento próprio do líquido. Para os gases, o transporte de energia térmica pode ocorrer pelos três mecanismos, incluindo a radiação. Ao aplicar a Lei de Fourier, deve-se levar em conta que apenas o calor transportado por condutividade é considerado, não incluindo o que possa ser transmitido por convecção e por radiação.

Para um tratamento analítico, é mais adequado utilizar a forma diferencial da equação (2.14), que pode ser escrita como:

$$J_y = -\kappa_T \frac{\partial T}{\partial y} \quad (2.15)$$

A equação (2.15) considera o transporte de energia térmica ao longo do eixo  $y$ . Equações análogas podem ser escritas para os eixos  $x$  e  $z$ . Se o meio for isotrópico, a condutividade térmica será igual nos três eixos e pode-se escrever:

$$J_x = -\kappa_T \frac{\partial T}{\partial x} \quad J_y = -\kappa_T \frac{\partial T}{\partial y} \quad J_z = -\kappa_T \frac{\partial T}{\partial z}$$

Essas equações representam as três componentes de uma única equação vetorial que pode ser representada por:

$$J = -\kappa_T \nabla T \quad \text{ou} \quad J = -\kappa_T \text{grad} T \quad (2.16)$$

As equações (2.16) correspondem à forma tridimensional da equação de Fourier escrita sob a forma de operadores. Se quisermos escrever a equação para um particular sistema de coordenadas, basta encontrar, em uma tabela, a forma do operador  $\nabla$  para o sistema de coordenadas em questão.

A importância de poder escrever a equação para vários sistemas de coordenadas é a facilidade de resolução de problemas quando se utiliza o sistema de coordenadas adequado. Assim, se tivermos um problema de transmissão de calor em uma lata, é mais fácil resolvê-lo em coordenadas cilíndricas. Se o problema envolver simetria esférica, é mais fácil solucioná-lo em coordenadas esféricas e assim por diante.

A título de exemplo, a equação (2.16) pode ser escrita em coordenadas esféricas usando a forma do operador  $\nabla$  para este sistema de coordenadas, resultando:

$$J = -\kappa_T \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 T_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (T_\theta \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial T_\phi}{\partial \phi} \right] \quad (2.17)$$

### 2.3 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE GASES

Particularizando o transporte de energia térmica para os gases e empregando o modelo de Maxwell, é possível obter uma expressão para a condutividade térmica em função de parâmetros do gás de Maxwell. A teoria é válida para gases monoatômicos diluídos, uma vez que se utiliza o modelo de Maxwell em que apenas a energia cinética translacional é considerada. Para gases poliatômicos o problema é mais complexo, mas existem boas aproximações teóricas.

A energia cinética média de translação de uma molécula de gás monoatômico é dada por:

$$\langle \varepsilon_T \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (2.18)$$

A equação (2.18) pode também ser escrita em termos do calor específico por molécula. Lembrando que, para um gás monoatômico  $\bar{C}_v = \frac{3}{2} R$ , o calor específico por molécula será dado por  $c_v = \frac{3}{2} k$ , o que substituído na equação (2.18) fornece:

$$\langle \varepsilon_T \rangle = c_v T \quad (2.19)$$

A energia térmica transportada por uma molécula será, pois, igual a:

$$G = c_v T \quad (2.20)$$

Substituindo este valor na equação geral de transporte (2.13), e supondo o transporte ao longo do eixo  $z$  resulta:

$$J_z = -\frac{1}{3} N' \langle c \rangle \langle l \rangle c_v \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.21)$$

Comparando a equação (2.21) com a Lei de Fourier,

$$J_z = -\kappa_T \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.22)$$

resulta, para a condutividade térmica, a expressão:

$$\kappa_T = \frac{1}{3} N' \langle c \rangle \langle l \rangle c_v \quad (2.23)$$

Sendo o calor específico por molécula uma grandeza pouco utilizada, é preferível substituí-lo pela capacidade térmica molar a volume constante,  $\overline{C}_V = c_V \overline{N}$ . A equação (2.23) pode então ser escrita na forma,

$$\kappa_T = \frac{1}{3} \frac{N'}{\overline{N}} \overline{C}_V \langle c \rangle \langle l \rangle \quad (2.24)$$

Substituindo, na equação (2.24) o valor do percurso livre médio dado pela equação (1.86) e rearranjando, obtém-se:

$$\kappa_T = \frac{\overline{C}_V \langle c \rangle}{3\sqrt{2}\pi\sigma^2 \overline{N}} \quad (2.25)$$

A equação (2.25) mostra que a condutividade térmica dos gases é independente da pressão. Isso é o resultado de uma compensação de efeitos, uma vez que a condutividade térmica é proporcional ao produto  $N'\langle l \rangle$ . Sendo o percurso livre médio,  $\langle l \rangle$ , inversamente proporcional a  $N'$ , o produto  $N'\langle l \rangle$  se torna independente da pressão. Como nenhum outro termo da equação (2.25) depende da pressão, conclui-se que a condutividade térmica dos gases é independente da pressão, fato esse que pode ser verificado experimentalmente. A previsão de uma condutividade térmica independente da pressão foi uma das primeiras vitórias da teoria cinética dos gases e se constitui em uma comprovação experimental do modelo de gás ideal proposto por Maxwell.

Em casos particulares,  $\kappa_T$  pode se tornar dependente da pressão. Isso ocorre quando as pressões forem muito baixas ou quando a distância na qual se dá a condução de calor for muito pequena, de tal forma que o percurso livre médio seja maior que esta distância. Neste caso, a equação (2.25) não é válida.

### Exemplo 2.1

Entre dois pratos paralelos de área igual a  $0,5 \text{ m}^2$ , separados por uma distância de  $3 \text{ cm}$ , ocorre transmissão de calor em estado estacionário. Entre os dois pratos existe hélio sob pressão de  $2 \text{ atm}$ . O prato que se encontra à temperatura mais elevada está a  $80^\circ\text{C}$  e o fluxo de calor é de  $1,59 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Estimar a temperatura do prato que se encontra à temperatura mais baixa.

A velocidade média das moléculas de hélio nessas condições é igual a

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8,314 \times 353}{\pi \times 4 \times 10^{-3}}} = 1366,89 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$



A condutividade térmica é obtida pela equação (2.25)

$$\kappa_T = \frac{\bar{C}_v \langle c \rangle}{3\sqrt{2}\pi\sigma^2 N} = \frac{3 \times \frac{8,314}{2} \times 1366,89}{3 \times 6,02 \times 10^{23} \times \pi \times (2,1 \times 10^{-10})^2 \times \sqrt{2}} = 4,82 \times 10^{-2} \text{ J.m}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Aplicando a Lei de Fourier

$$\Delta T = -\frac{Jd}{\kappa_T} = -\frac{1,59 \times 3 \times 10^{-2}}{4,82 \times 10^{-2}} = -1^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = -1 = t_2 - 80 \quad t_2 = 79^\circ\text{C}$$

## 2.4 – VISCOSIDADE – LEI DE NEWTON

Considere-se um fluido, gás ou líquido, contido entre duas placas paralelas de área  $A$ , separadas por uma distância  $Y$ , conforme mostrado na Figura 2.3.

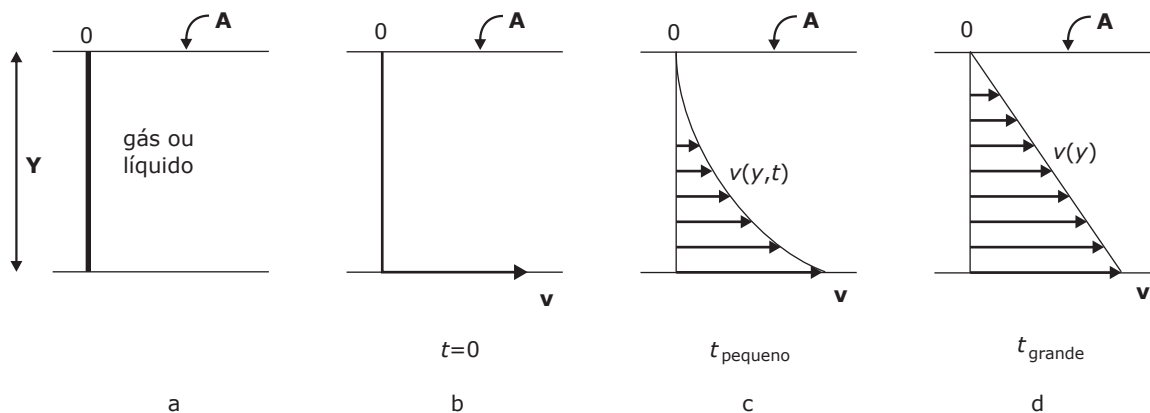


Figura 2.3 – Transporte de *momentum*.

Inicialmente, o sistema se encontra em repouso como mostrado na Figura 2.3a. Em um tempo  $t=0$ , a placa inferior é posta em movimento com uma velocidade  $v$  [Figura 2.3b]. Com o passar do tempo ocorre transporte de *momentum* ao longo do eixo  $y$ , da região de velocidade mais alta para a região de velocidade mais baixa. O *momentum* transferido por unidade de tempo corresponde a uma força que atua na direção do eixo  $x$  e faz com que as camadas de fluido passem a se deslocar umas em relação às outras. Com isso se estabelece

um perfil de velocidade dependente do tempo [Figura 2.3c]. Após um certo tempo, como mostrado na Figura 2.3d, estabelece-se um estado estacionário com um perfil de velocidade linear e independente do tempo.

Nestas condições, é necessária uma força, por unidade de área, constante para manter a placa inferior se deslocando, com uma velocidade  $v$ , enquanto a placa superior permanece estacionária. Em regime estacionário é válida a Lei de Newton, que em sua forma finita pode ser escrita como:

$$\frac{F}{A} = -\eta \frac{\Delta v}{Y} \quad (2.26)$$

A equação (2.26) nos diz que a força, por unidade de área, é proporcional ao decréscimo da velocidade com a distância ao longo do eixo  $y$ . A constante de proporcionalidade é denominada coeficiente de viscosidade ou, simplesmente, viscosidade.

Note-se que, o *momentum* transferido por unidade de tempo é igual à força, uma vez que:

$$\frac{d(mv)}{dt} = m \frac{dv}{dt} = ma = F$$

Por outro lado, o fluxo de *momentum* é igual ao *momentum* transferido por unidade de área e por unidade de tempo, sendo, portanto, igual à força por unidade de área.

A equação (2.26) pode ser escrita sob forma diferencial, resultando para a Lei de Newton:

$$\tau_{y,x} = -\eta \frac{dv_x}{dy} \quad (2.27)$$

Na equação (2.27), o fluxo de *momentum* é representado por um tensor de segunda ordem,  $\tau_{y,x}$ . O tensor representa força por unidade de área, ou seja, uma tensão. O operador  $\nabla$  é um operador vetorial. Quando este operador é aplicado a um escalar, como a temperatura, resulta um vetor, que é um tensor de primeira ordem. Se o operador  $\nabla$ , que é vetorial, for aplicado a um vetor, como é a velocidade, resulta em um tensor de segunda ordem. Uma das características do tensor de segunda ordem é o fato de variar em uma direção e atuar perpendicularmente a ela. No caso da equação (2.27), o tensor se propaga segundo o eixo  $y$  e atua segundo o eixo  $x$ .

Os fluidos que obedecem à equação (2.27) são denominados newtonianos. Todos os gases e os líquidos mais simples são fluidos newtonianos. Pastas, suspensões e polímeros não obedecem à equação (2.27) e constituem exemplos dos chamados fluidos não-newtonianos.

## 2.5 – VISCOSIDADE DE GASES

A propriedade que está sendo transportada neste caso, é *momentum*, ou seja,  $G = mv$  portanto,

$$\frac{\partial G}{\partial z} = m \frac{\partial v}{\partial z}$$

Substituindo esse valor na equação geral de transporte (2.13), obtém-se,

$$J_z = -\frac{1}{3} N' \langle c \rangle \langle l \rangle m \frac{\partial v}{\partial z} \quad (2.28)$$

Comparando a equação (2.28) com a Lei de Newton,

$$J_z = -\eta \frac{\partial v}{\partial z} \quad (2.29)$$

obtm-se, para o coeficiente de viscosidade, a expressão:

$$\eta = \frac{1}{3} N' m \langle c \rangle \langle l \rangle \quad (2.30)$$

Lembrando que o produto do número de moléculas por unidade de volume pela massa de uma molécula é igual à densidade do gás, ou seja, a massa por unidade de volume, pode-se escrever  $\rho = N' m$ . A substituição desse valor na equação (2.30) fornece, para a viscosidade, a expressão:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle c \rangle \langle l \rangle \quad (2.31)$$

O coeficiente de viscosidade de gases também é independente da pressão, uma vez que o mesmo é proporcional ao produto  $N' \langle \ell \rangle$ , o qual não depende da pressão.

Substituindo, na equação (2.30), os valores,

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{e} \quad \langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi N' \sigma^2}$$

é possível obter uma expressão que permite calcular o diâmetro de colisão molecular a partir de medidas de viscosidade:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2}{3\pi\eta} \left( \frac{kTm}{\pi} \right)^{1/2}} \quad (2.32)$$

O coeficiente de viscosidade tem por dimensão  $M.L^{-1}T^{-1}$ . A unidade de viscosidade no sistema CGS é o poise (P), equivalente a  $g.cm^{-1}s^{-1}$ . No SI, a viscosidade é expressa em Pa.s, equivalente a  $N.s.m^{-2}$ .

Tanto o poise como o Pa.s, são unidades bastante grandes. Os líquidos normais têm viscosidades da ordem do cP enquanto os gases têm viscosidade na ordem do  $\mu P$ . A relação entre as unidades de viscosidade CGS e SI é:  $1 Pa.s = 10 P$ .

## 2.6 – AUTODIFUSÃO EM GASES

Para que se possa estudar o fenômeno da difusão é necessário considerar, pelo menos, dois gases. Entretanto, é possível calcular o coeficiente de difusão de um gás nele mesmo. Para tanto, é necessário supor a possibilidade de distinguir algumas moléculas do gás das demais moléculas e dessa forma chegar a um valor para o coeficiente de difusão.

A situação agora é um pouco diferente das vistas anteriormente, uma vez que não se trata de uma propriedade sendo transportada pelas moléculas, mas sim, do transporte das próprias moléculas. É necessário considerar um gradiente de concentração na massa gasosa, conforme representado na Figura 2.4.

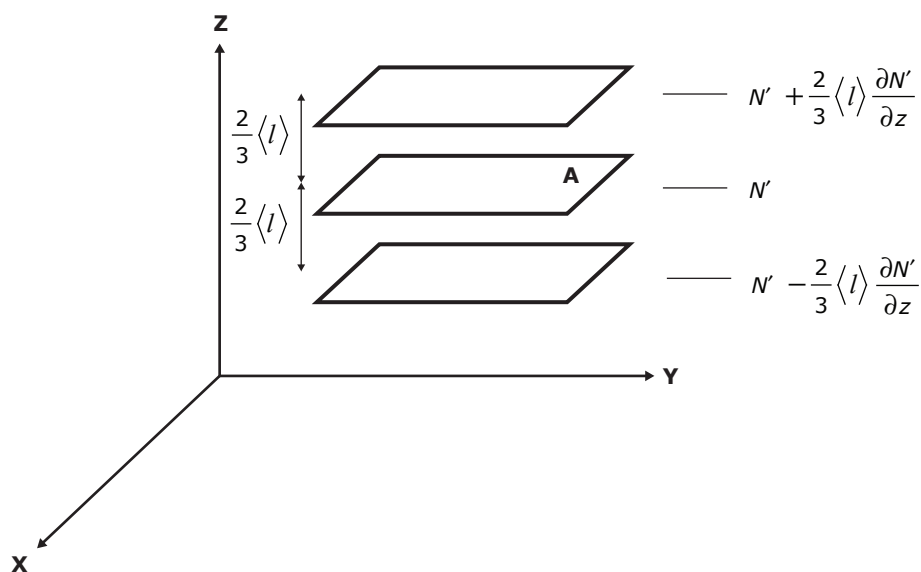


Figura 2.4 – Autodifusão em gases.

Vamos considerar três planos paralelos de área  $A$  distantes  $\frac{2}{3}\langle l \rangle$  em uma massa gasosa, como representado na Figura 2.4. Se houver um gradiente de concentração ao longo do eixo  $z$ , o número de moléculas por unidade de volume, no plano superior, será dado por:

$$N' + \frac{2}{3}\langle l \rangle \frac{\partial N'}{\partial z} \quad (2.33)$$

No plano inferior, o número de moléculas por unidade de volume será:

$$N' - \frac{2}{3}\langle l \rangle \frac{\partial N'}{\partial z} \quad (2.34)$$

Utilizando as equações (2.33) e (2.34), é possível calcular o número de moléculas, por unidade de volume, que atravessam o plano intermediário, de área  $A$ , de cima para baixo e de baixo para cima.

$$N_{\downarrow} = \frac{A\langle c \rangle}{4} \left[ N' + \frac{2}{3}\langle l \rangle \frac{\partial N'}{\partial z} \right] \quad (2.35)$$

$$N_{\uparrow} = \frac{A\langle c \rangle}{4} \left[ N' - \frac{2}{3}\langle l \rangle \frac{\partial N'}{\partial z} \right] \quad (2.36)$$

O transporte líquido de  $N'$ , através do plano de área  $A$  é obtido subtraindo a equação (2.35) da equação (2.36), obtendo-se:

$$\frac{dN'}{dt} = -\frac{1}{3}A\langle c \rangle \langle l \rangle \frac{\partial N'}{\partial z} \quad (2.37)$$

Para obter o fluxo, basta dividir a equação (2.37) pela área, resultando:

$$J_z = -\frac{1}{3}\langle c \rangle \langle l \rangle \frac{\partial N'}{\partial z} \quad (2.38)$$

Comparando a equação (2.38) com a Lei de Fick,

$$J_z = -D \frac{\partial N'}{\partial z} \quad (2.39)$$

obtém-se, para o coeficiente de difusão a expressão:

$$D = \frac{1}{3} \langle c \rangle \langle l \rangle \quad (2.40)$$

O coeficiente de difusão é diretamente proporcional ao percurso livre médio que por sua vez é inversamente proporcional à pressão. O coeficiente de difusão é o único dos coeficientes de transporte que depende da pressão, sendo inversamente proporcional a ela.

Medidas de difusão permitem, também, o cálculo do diâmetro de colisão molecular. Substituindo os valores de  $\langle c \rangle$  e  $\langle l \rangle$ , na equação (2.40), é possível obter a expressão:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2}{3D\pi N'} \left( \frac{kT}{\pi m} \right)^{3/2}} \quad (2.41)$$

## 2.7 – COMPARAÇÃO ENTRE OS COEFICIENTES DE TRANSPORTE

Conforme foi visto, os coeficientes de transporte expressos em termos de parâmetros do modelo de gás Maxwell, podem ser escritos:

$$\kappa_T = \frac{1}{3} \frac{N'}{N} \bar{C}_v \langle c \rangle \langle l \rangle \quad (2.24)$$

$$\eta = \frac{1}{3} N' m \langle c \rangle \langle l \rangle \quad (2.30)$$

$$D = \frac{1}{3} \langle c \rangle \langle l \rangle \quad (2.40)$$

Os três coeficientes dependem do percurso livre médio e por isso condutividade térmica, viscosidade e difusão são chamados “fenômenos do percurso livre médio”.

Dividindo a equação (2.30) pela equação (2.40), pode-se escrever:

$$\frac{\eta}{D} = N' m = \rho$$

de onde se tira:

$$\frac{D\rho}{\eta} = 1 \quad (2.42)$$

Ao verificar experimentalmente a equação (2.42), obtém-se o valor  $1,39 \pm 0,09$ . A diferença entre este valor e o previsto pela equação (2.42) pode se explicada pelas aproximações feitas no modelo de Maxwell e as posteriormente feitas na dedução dos coeficientes de transporte.

Dividindo, agora, a equação (2.24) pela equação (2.30), podemos comparar a condutividade térmica com a viscosidade.

$$\frac{\kappa_T}{\eta} = \frac{\bar{C}_v}{Nm} = \frac{\bar{C}_v}{M}$$

de onde se tira a relação:

$$\frac{\kappa_T}{\eta} \frac{M}{\bar{C}_v} = 1 \quad (2.43)$$

Pelas razões anteriormente apontadas, essa relação não concorda exatamente com os valores experimentais. Uma teoria mais elaborada, na qual algumas aproximações são eliminadas, leva a expressão:

$$\frac{\kappa_T}{\eta} \frac{M}{\bar{C}_v} = 2,5 \quad (2.44)$$

A equação (2.44) concorda com os valores obtidos experimentalmente para os gases monoatômicos. Para gases poliatômicos o valor obtido experimentalmente depende da atonicidade e varia com a temperatura.

Levando em conta a atonicidade do gás, podemos escrever uma expressão para a condutividade térmica considerando separadamente a contribuição devida à energia cinética translacional e a contribuição correspondente às demais formas de energia.

$$\kappa_T = (\kappa_T)_T + (\kappa_T)_i \quad (2.45)$$

Sendo  $(\kappa_T)_T$  a contribuição translacional para a condutividade térmica, dada pela equação (2.44) e  $(\kappa_T)_i$  a contribuição das outras formas de energia, isto é, energia rotacional e energia vibracional. Essas contribuições são dadas por:

$$(\kappa_T)_T = \frac{5(\bar{C}_v)_T}{2M} \eta \quad (\kappa_T)_i = \frac{(\bar{C}_v)_i}{M} \eta$$

Substituindo estes valores na equação (2.45):

$$\kappa_T = \left[ \frac{5}{2}(\bar{C}_v)_T + (\bar{C}_v)_i \right] \frac{\eta}{M} \quad (2.46)$$

Por outro lado:

$$\bar{C}_v = (\bar{C}_v)_T + (\bar{C}_v)_i \quad \text{sendo} \quad (\bar{C}_v)_T = \frac{3}{2}R$$

A equação (2.46) pode então ser escrita:

$$\kappa_T = \left[ \frac{5}{2}(\bar{C}_v)_T + \bar{C}_v - (\bar{C}_v)_T \right] \frac{\eta}{M} \quad (2.47)$$

Substituindo o valor de  $(\bar{C}_v)_T$  temos,

$$\kappa_T = \left[ \frac{15}{4}R + \bar{C}_v - \frac{3}{2}R \right] \frac{\eta}{M}$$

ou

$$\kappa_T = \left[ \frac{9}{4}R + \bar{C}_v \right] \frac{\eta}{M} \quad (2.48)$$

Lembrando que:  $\bar{C}_p - \bar{C}_v = R = (\gamma - 1) \bar{C}_v$ , sendo  $\gamma = \bar{C}_p / \bar{C}_v$ , a equação (2.48) pode ser escrita como:

$$\kappa_T = \left[ \frac{9}{4}(\gamma - 1) + 1 \right] \frac{\bar{C}_v \eta}{M}$$

De onde se tira a chamada relação de Eucken:

$$\frac{\kappa_T \bar{M}}{\eta \bar{C}_v} = \frac{9\gamma - 5}{4} \quad (2.49)$$

Essa expressão permite estabelecer uma relação entre a condutividade térmica e a viscosidade, levando em conta a atomicidade do gás. A expressão é geral e pode ser utilizada tanto para gases monoatômicos como para gases poliatômicos. Em se tratando de gases monoatômicos, o segundo termo da equação (2.49) será igual a 2,5 como previsto na equação (2.44).

As equações (2.42) e (2.49) permitem que, a partir do conhecimento de um coeficiente de transporte, se façam estimativas dos demais coeficientes.



## 2.8 – DIFUSÃO COM DOIS COMPONENTES

Até agora, a difusão foi considerada apenas no caso de um único componente, constituindo-se no que se chama autodifusão. Vamos considerar dois gases,  $A$  e  $B$ , colocados num recipiente e, inicialmente separados por uma barreira, conforme mostrado na Figura 2.5. Removendo-se a barreira, ocorre difusão do gás  $A$  no gás  $B$ , ao mesmo tempo em que ocorre difusão do gás  $B$  no gás  $A$ .

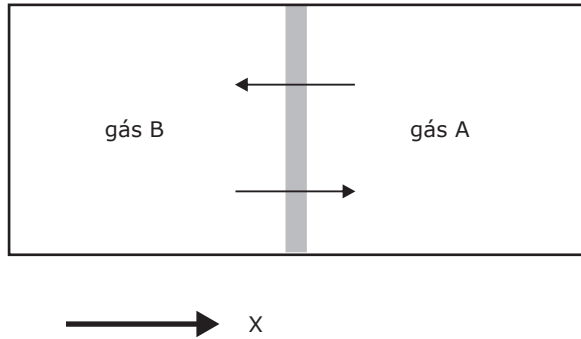


Figura 2.5 – Difusão com dois componentes.

Ocorrendo difusão, o número de moléculas por unidade de volume de  $A$  e de  $B$ , passa a ser uma função da posição e do tempo.

$$N'_A(x,t) \quad N'_B(x,t)$$

Aplicando a Lei de Fick a cada um dos componentes, resulta:

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial N'_A}{\partial x} \quad J_B = -D_{BA} \frac{\partial N'_B}{\partial x}$$

Para  $T$  e  $P$  constantes em todo o sistema, o número total de moléculas por unidade de volume independe de  $x$ , o que permite escrever:

$$\frac{\partial(N'_A + N'_B)}{\partial x} = \frac{\partial N'_A}{\partial x} + \frac{\partial N'_B}{\partial x} = 0 \quad (2.50)$$

O fluxo total de moléculas através de qualquer plano, no interior da massa gasosa, deve ser igual a zero, portanto:

$$J_A + J_B = 0$$

ou seja,

$$-D_{AB} \frac{\partial N'_A}{\partial x} - D_{BA} \frac{\partial N'_B}{\partial x} = 0$$

$$-D_{AB} \frac{\partial N'_A}{\partial x} = D_{BA} \frac{\partial N'_B}{\partial x}$$

Mas, de acordo com a equação (2.50),

$$\frac{\partial N'_A}{\partial x} = -\frac{\partial N'_B}{\partial x}$$

logo,

$$D_{AB} = D_{BA} \quad (2.51)$$

A equação (2.51) nos diz que o coeficiente de difusão de  $A$  em  $B$  é igual ao coeficiente de difusão de  $B$  em  $A$ . O resultado pode parecer surpreendente, mas pode ser explicado pelo fato de não podermos distinguir a difusão de  $A$  em  $B$  da difusão de  $B$  em  $A$  uma vez que o efeito final é o mesmo. Deve-se notar, entretanto, que apesar desses coeficientes serem iguais, o valor dos mesmos depende da concentração dos componentes na mistura gasosa.

Se forem utilizados traçadores, é possível “marcar” algumas moléculas gasosas e determinar coeficientes de difusão absolutos. Esses coeficientes são chamados coeficientes de traçadores e são diferentes dos coeficientes vistos até agora, sendo possível, nesse caso, distinguir o coeficiente de difusão de cada componente.

Para os coeficientes de traçadores pode-se escrever:

$$J_A^* = -D_A^* \frac{\partial N_A^*}{\partial x}$$

$$J_B^* = -D_B^* \frac{\partial N_B^*}{\partial x}$$

## 2.9 – DIFUSÃO EM ESTADO NÃO-ESTACIONÁRIO – 2ª LEI DE FICK

Tratamos até agora de difusão em estado estacionário, isto é, difusão que ocorre com gradiente de concentração constante. Vamos examinar o caso de difusão em estado não-estacionário, considerando um elemento infinitesimal de volume, de seção unitária e com espessura  $dx$ , conforme representado na Figura 2.6.

Seja  $J_x$  o fluxo que penetra no elemento de volume na posição  $x$  e  $J_{x+dx}$  o fluxo que sai do elemento de volume na posição  $x+dx$ .

Se a difusão ocorresse em estado estacionário, o fluxo que deixa o elemento de volume,  $J_{x+dx}$ , seria igual ao fluxo que penetra no elemento de volume,  $J_x$ . Neste caso, a concentração, no elemento de volume, seria independente do tempo. Já na difusão em estado não-estacionário, esses fluxos serão diferentes e haverá uma variação da concentração com o tempo.

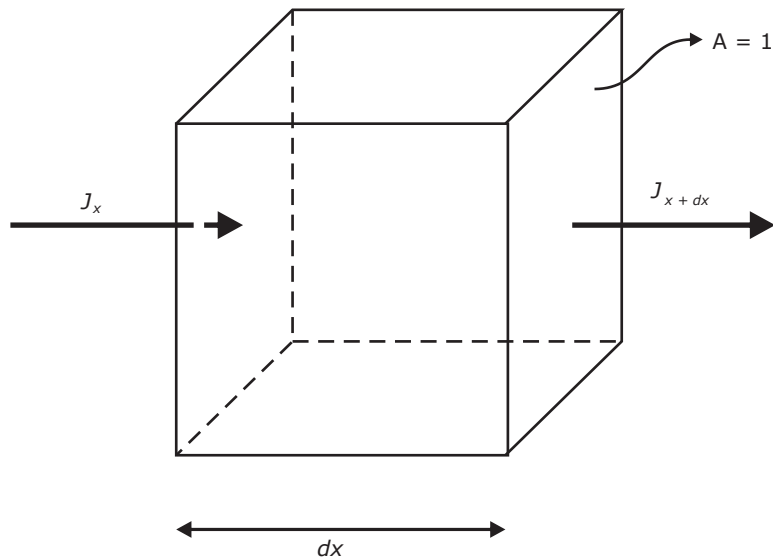


Figura 2.6 – Difusão em estado não-estacionário.

Fazendo um balanço de material no elemento de volume, podemos escrever:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{dx} (J_x - J_{x+dx}) \quad (2.52)$$

Por outro lado, o fluxo na posição  $x+dx$  é obtido por,

$$J_{x+dx} = J_x + \left( \frac{\partial J_x}{\partial x} \right) dx$$

Substituindo esse valor na equação (2.52), obtém-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{dx} \left[ J_x - J_x - \left( \frac{\partial J_x}{\partial x} \right) dx \right]$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (2.53)$$

De acordo com a Lei de Fick,

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Substituindo este valor na equação (2.53), resulta,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

ou

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.54)$$

A equação (2.54) é conhecida como 2ª Lei de Fick e aplica-se à difusão em estado não-estacionário. Esta equação é monodimensional e considera apenas o transporte ao longo do eixo  $x$ . Se o transporte for tridimensional, isto é, ocorrer ao longo dos três eixos e se o coeficiente de difusão for igual para as três direções, teremos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (2.55)$$

A equação (2.55) pode ser também escrita, sob a forma de operadores, como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (2.56)$$

A equação (2.56) é a expressão da 2ª Lei de Fick, escrita de forma independente do sistema de coordenadas, utilizando o chamado operador laplaciano,  $\nabla^2$ . Em um sistema de coordenadas cartesianas ortogonais, o operador laplaciano tem a forma:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Se a difusão ocorrer em estado estacionário, a variação da concentração com o tempo será igual a zero e, nesse caso, a equação (2.56) pode ser escrita:

$$D\nabla^2 c = 0$$

Como o coeficiente de difusão é, necessariamente, diferente de zero, conclui-se que, para a difusão em estado estacionário:

$$\nabla^2 c = 0 \quad (2.57)$$

A equação (2.57) é conhecida como equação de Laplace e a sua solução permite calcular o perfil de concentração quando o sistema se encontra em estado estacionário. A equação (2.57) nos diz que o laplaciano da concentração, que é uma derivada segunda, é igual a zero. Isso implica que a derivada primeira, ou seja, o gradiente da concentração,  $\nabla c$ , seja constante, como já foi visto para estado estacionário.

## 2.10 – SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DA DIFUSÃO

A equação (2.54),

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

é uma equação diferencial a derivadas parciais, de segunda ordem, cuja solução pode ser representada por:

$$c = \alpha t^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.58)$$

Vamos considerar o caso particular em que para  $t=0$ ,  $c=0$  para qualquer valor de  $x$  com exceção de  $x=0$  para o qual  $c=\infty$ . Essa situação é denominada de fonte plana instantânea na origem. A partir dessa situação inicial, vamos considerar a difusão ao longo do eixo  $x$ .

Em primeiro lugar, a constante  $\alpha$  pode ser determinada a partir do número total de moléculas que é obtido a partir de:

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} c dx = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} t^{-1/2} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) dx$$

resultando,

$$N = 2\alpha(\pi D)^{1/2}$$

Substituindo o valor de  $\alpha$  na equação (2.58), obtém-se, para a concentração, a expressão:

$$c = \frac{N}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Nessa equação, por se tratar de uma expressão monodimensional, a concentração é expressa em moléculas por unidade de distância e não por unidade de volume. A probabilidade de uma molécula difundir para uma região situada entre  $x$  e  $x+dx$  é dada por:

$$p(x)dx = \frac{c(x)dx}{N} = \frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx \quad (2.59)$$

A partir da equação (2.59) é possível calcular a distância quadrática média percorrida por uma molécula em um tempo  $t$ ,

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x) dx \\ \langle x^2 \rangle &= 2Dt \end{aligned} \quad (2.60)$$

A equação (2.60), conhecida como Equação de Einstein, é utilizada para estimativas rápidas de distâncias médias de difusão em gases, líquidos e sólidos.

## 2.11 – EFUSÃO DE GASES – LEI DE GRAHAM

O fenômeno da difusão pode ser descrito como a tendência que uma substância possui de ocupar uniformemente todo o espaço disponível. A difusão é apresentada por gases, líquidos e até por sólidos. A difusão é mais acentuada nos gases devido à mobilidade das moléculas, menos acentuada nos líquidos e, menos ainda, nos sólidos.

O termo difusão também se aplica ao movimento de gases através de meios porosos. Um fenômeno relacionado à difusão é o da passagem de um gás através de pequenos orifícios ou através de paredes porosas, o qual recebe o nome de efusão.

A velocidade de efusão de um gás depende de sua densidade, de acordo com a Lei de Graham. Essa velocidade pode ser calculada partindo da expressão que fornece a frequência de colisões contra as paredes do recipiente que contém o gás:

$$v = \frac{N'\langle c \rangle}{4} \quad (2.61)$$

A massa que incide sobre a unidade de área, por unidade de tempo, é obtida multiplicando a equação (2.61) pela massa de uma molécula, ou seja,

$$\mu = \frac{mN'\langle c \rangle}{4}$$

Substituindo, nessa última expressão,  $mN' = \rho$  e a velocidade média pelo seu valor, obtém-se:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\rho}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{\rho}{4} \sqrt{\frac{8RTP}{\pi MP}} = \frac{\rho}{4} \sqrt{\frac{8P}{\pi \rho}} \\ \mu &= \sqrt{\frac{P\rho}{2\pi}} \end{aligned} \quad (2.62)$$

A equação (2.62) fornece a massa que efunde por unidade de área e por unidade de tempo. Para obter o volume que efunde por unidade de área e por unidade de tempo, divide-se este resultado pela densidade

$$J_{ef} = \frac{\mu}{\rho} = \sqrt{\frac{P}{2\pi\rho}} \quad (2.63)$$

O volume que efunde por unidade de área e por unidade de tempo corresponde ao fluxo de gás. Sendo o fluxo expresso em volume por unidade de área e por unidade de tempo, o resultado final corresponde a uma unidade de velocidade. Assim é que a equação (2.63), conhecida como Lei de Graham, fornece a velocidade de efusão e pode então ser escrita como:

$$v_{ef} = \sqrt{\frac{P}{2\pi\rho}} \quad (2.64)$$

Aplicando a equação (2.64) a dois gases diferentes, nas mesmas condições de temperatura e pressão, obtém-se:

$$(v_{ef})_1 = \sqrt{\frac{P}{2\pi\rho_1}} \quad (v_{ef})_2 = \sqrt{\frac{P}{2\pi\rho_2}}$$

Relacionando essas velocidades de efusão, resulta:

$$\frac{(v_{ef})_1}{(v_{ef})_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \quad (2.65)$$

Esta expressão também é conhecida como Lei de Graham e indica que as velocidades de efusão de dois gases nas mesmas condições de temperatura e pressão são inversamente proporcionais à raiz quadrada das respectivas densidades.

A partir da equação (2.65) é possível relacionar os tempos de efusão de um mesmo volume de gás através de um orifício.

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \quad (2.66)$$

Ou, lembrando que, sob condição de temperatura e pressão constantes, as densidades são proporcionais às massas molares, é possível escrever:

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad (2.67)$$

As equações (2.66) e (2.67) são também conhecidas como Lei de Graham. A equação (2.67) pode ser utilizada para a determinação da massa molar de gases. Determinando os tempos de efusão de dois gases, submetidos às mesmas condições de temperatura e pressão, se for conhecida a massa molar de um deles, a massa molar do outro pode ser obtida pela aplicação da equação (2.67). A determinação dos tempos de efusão é feita num aparelho chamado efusômetro, representado esquematicamente na Figura 2.7. No efusômetro, a diferença de pressão causada pela diferença de altura do mercúrio nos dois ramos força o gás a passar através do orifício. Cronometrando o tempo que o mercúrio gasta para passar da marca *a* para a marca *b*, obtém-se o tempo para que um mesmo volume de gás efunda sob determinadas condições de temperatura e pressão.



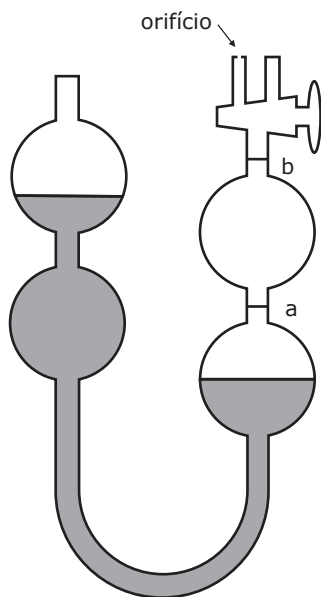


Figura 2.7 – Efusiômetro.

No efusiômetro, a temperatura do gás é mantida constante, mas a pressão varia a medida em que o gás efunde e a diferença de altura do mercúrio nos dois ramos se modifica. Se a diferença entre os tempos de efusão não for muito grande, pode-se considerar que os gases efundem sob uma pressão variável, mas que varia da mesma forma para os dois gases tornando assim válida a expressão (2.67).

A efusão pode também ser utilizada para separações isotópicas. Os isótopos, por possuírem as mesmas propriedades químicas não podem ser separados por meios químicos, mas podem ser separados por meios físicos baseados na diferença de massa. Sendo a massa dos isótopos diferente, as velocidades de efusão serão também diferentes e isso permite a separação dos mesmos. A efusão é um dos processos utilizados na separação dos isótopos do urânio,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ , com a finalidade de obter material físsil para utilização como combustível em reatores nucleares. Para tanto, o urânio é transformado num composto gasoso, o hexafluoreto de urânio, que é submetido a diversas etapas de efusão. A cada efusão a mistura gasosa vai se enriquecendo no hexafluoreto de urânio formado pelo isótopo mais leve. O processo é repetido até que se consiga o grau de enriquecimento desejado, após o que o composto gasoso é novamente transformado em urânio sólido.

Quando uma mistura gasosa constituída por gases com diferentes massas molares efunde, a composição da mistura após a efusão será diferente da composição original. É possível calcular a composição da primeira fração que efunde no caso de uma mistura gasosa, partindo da expressão que fornece a frequência de colisões contra as paredes.

$$v = \frac{N'\langle c \rangle}{4}$$

Substituindo o valor de  $N'$  e  $\langle c \rangle$ , a expressão anterior pode ser escrita,

$$v = \frac{P\bar{N}}{RT} \sqrt{\frac{RT}{2\pi\bar{M}}}$$

ou,

$$v = \frac{P\bar{N}}{\sqrt{2\pi\bar{M}RT}} \quad (2.68)$$

Aplicando a equação (2.68) a uma mistura gasosa binária cuja composição inicial seja dada por  $x_A$  e  $x_B$ , pode-se calcular  $v_A$  e  $v_B$ . A relação entre essas duas últimas quantidades corresponde à relação entre as frações molares dos gases na mistura que efunde, ou seja,

$$\frac{x'_A}{x'_B} = \frac{v_A}{v_B} = \frac{\frac{x_A P\bar{N}}{\sqrt{2\pi\bar{M}_A RT}}}{\frac{x_B P\bar{N}}{\sqrt{2\pi\bar{M}_B RT}}}$$

Efetuada as simplificações e rearranjando,

$$\frac{x'_A}{x'_B} = \frac{x_A}{x_B} \sqrt{\frac{\bar{M}_B}{\bar{M}_A}} \quad (2.69)$$

A equação (2.69) permite calcular a composição da primeira fração de uma mistura gasosa que efunde, a partir do conhecimento da composição da mistura original e das massas molares dos gases constituintes da mesma. Sendo a composição da mistura que efunde diferente da composição original, o cálculo só é rigorosamente válido para a primeira fração que efunde uma vez que, alterada a composição original, o cálculo da nova fração que efunde deverá ser refeito. Entretanto, se o volume da mistura original for grande, a variação da composição, pelo fato de haver efundido uma pequena fração com composição diferente, não será significativa.

## Exemplo 2.2

Uma mistura de 6 partes em volume de Ne e 1 parte em volume de Ar efunde, através de um orifício, para um ambiente evacuado. Calcular a composição da mistura que efunde inicialmente.

As frações molares correspondentes à mistura inicial são iguais a

$$x'_{Ne} = \frac{6}{7} = 0,8571 \quad x'_{Ar} = \frac{1}{7} = 0,1429$$

Aplicando a equação (2.69)

$$\frac{x_{Ar}}{x_{Ne}} = \frac{0,1429}{0,8571} \sqrt{\frac{20}{40}} = 0,1179$$

Utilizando a relação acima e, lembrando que  $x_{Ar} + x_{Ne} = 1$ , chega-se a

$$x_{Ne} = 0,8945 \quad x_{Ar} = 0,1055$$

## 2.12 – A FÓRMULA DE POISEUILLE

O escoamento de fluidos em tubos capilares foi estudado por Poiseuille. A vazão de um fluido num tubo capilar depende do raio do tubo, da viscosidade do fluido e da diferença de pressão que provoca o escoamento.

Vamos considerar um tubo capilar de comprimento  $\ell$  e raio  $a$  no qual escoo um líquido de viscosidade  $\eta$ , submetido a uma diferença de pressão  $P_1 - P_2$ , conforme representado na Figura 2.8.

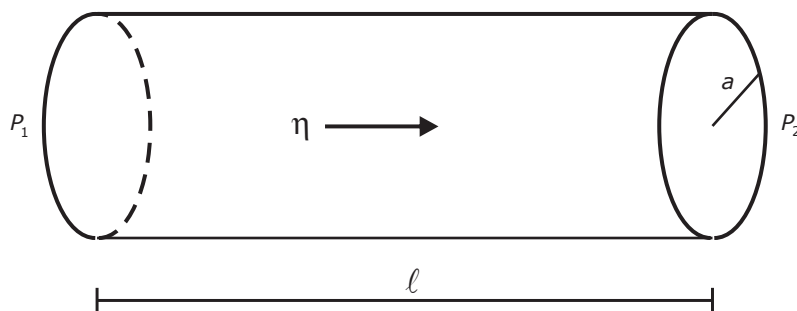


Figura 2.8 – Escoamento de um líquido num tubo capilar.

Para que a expressão de Poiseuille seja válida é necessário supor que o escoamento do fluido, líquido ou gás, se dê em regime laminar. O escoamento laminar consiste num deslocamento do fluido de tal forma que não ocorra transporte na direção perpendicular ao fluxo. Em outras palavras, o fluido deve se deslocar como se fosse constituído de placas ou lamelas que se deslocam paralelamente umas as outras sem que haja troca de massa entre elas.

A velocidade de deslocamento do fluido, no interior do capilar, não é uniforme e o mesmo adquire o perfil de velocidade parabólico, mostrado na Figura 2.9. A velocidade é máxima na posição correspondente ao eixo do tubo e decresce em direção às paredes sendo considerada igual a zero junto a essas.

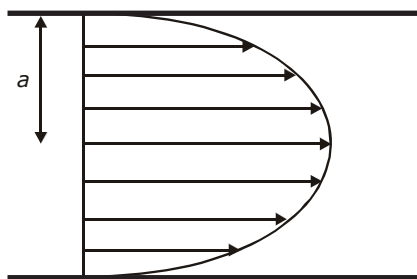


Figura 2.9 – Perfil de velocidades de um fluido que escoar em regime laminar.

Para calcular a vazão, vamos considerar uma seção infinitesimal do tubo correspondente a uma coroa circular de raios  $r$  e  $r+dr$ , cuja área é igual a  $2\pi r dr$  e está representada na Figura 2.10.

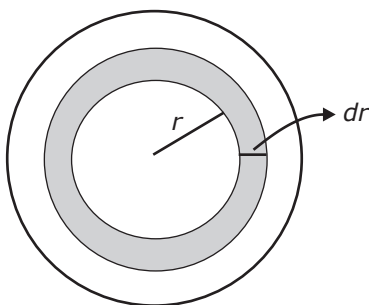


Figura 2.10 – Seção infinitesimal de um tubo capilar onde escoar um fluido.

A vazão do fluido que escoar pelo tubo capilar pode ser obtida resolvendo a integral,

$$\phi_v = \int_0^a 2\pi r v dr \quad (2.70)$$

Na equação (2.70),  $\phi_r$  representa a vazão volumétrica do fluido e  $v$  a velocidade do mesmo. Como a velocidade é uma função do raio, para resolver a integral (2.70) é necessário determinar previamente a expressão que nos fornece a velocidade do fluido em função do raio.

Para tanto, vamos considerar as forças que atuam sobre um cilindro líquido de raio igual a  $r$  e de comprimento  $\ell$ . Inicialmente, a força que atua sobre esse cilindro e que impele o fluido é a causada pela diferença de pressão. Como a força é igual ao produto da pressão pela área, podemos escrever:

$$F' = \pi r^2 (P_1 - P_2) \quad (2.71)$$

Por outro lado, ao se deslocar, o cilindro líquido deve vencer uma força viscosa que se opõe ao deslocamento e que é dada pela Lei de Newton,

$$F = -\eta A \frac{\partial v}{\partial r}$$

Nessa expressão,  $A$  representa a área lateral do cilindro líquido, sendo portanto igual a  $2\pi r\ell$ , o que permite escrever:

$$F = -\eta \frac{\partial v}{\partial r} 2\pi r\ell \quad (2.72)$$

Como o escoamento se dá em estado estacionário, a força total que atua sobre o líquido deve ser nula para que não haja aceleração. Neste caso,  $F = F'$  e, de acordo com as equações (2.71) e (2.72),

$$-\eta \frac{\partial v}{\partial r} 2\pi r\ell = \pi r^2 (P_1 - P_2)$$

de onde se tira,

$$dv = -\frac{r}{2\eta\ell} (P_1 - P_2) dr$$

Fazendo uma integração indefinida, resulta,

$$v = -\frac{(P_1 - P_2)r^2}{4\eta\ell} + C \quad (2.73)$$

A constante de integração,  $C$ , pode ser determinada pelas condições de contorno do problema: para  $r = a$ ,  $v = 0$ , ou seja, a velocidade é nula junto às paredes do tubo.

$$0 = -\frac{(P_1 - P_2)a^2}{4\eta\ell} + C \quad (2.74)$$

Substituindo o valor de  $C$  obtido em (2.74) na equação (2.73), obtém-se a equação que fornece a velocidade em função do raio:

$$v = \frac{(P_1 - P_2)(a^2 - r^2)}{4\eta\ell}$$

Substituindo esse valor na equação (2.70),

$$\phi_V = \int_0^a 2\pi r \frac{(P_1 - P_2)(a^2 - r^2)}{4\eta\ell} dr$$

Após integração, chega-se a:

$$\phi_V = \frac{\pi a^4 (P_1 - P_2)}{8\eta\ell} \quad (2.75)$$

A equação (2.75) é a chamada Fórmula de Poiseuille, que pode ser utilizada no cálculo do escoamento laminar de líquidos através de tubos capilares. A expressão pode também ser utilizada para o cálculo do escoamento de gases desde que seja levada em conta a compressibilidade destes.

### Exemplo 2.3

Uma tubulação, com 2,0 cm de diâmetro interno, foi projetada para escoamento de óleo de soja com uma vazão de 25 litros por minuto. A viscosidade do óleo de soja é de 0,3 Pa.s e sua densidade, na temperatura de 25 °C, é de 0,93 g.cm<sup>-3</sup>. Calcular a perda de pressão por metro linear de tubulação e a velocidade média do óleo quando o mesmo escoar a 25 °C.

Usando a fórmula de Poiseuille, se obtém

$$\frac{\Delta P}{\ell} = \frac{8\phi_v\eta}{\pi a^4} = \frac{8 \times 25 \times 10^{-3} \times 0,3}{60 \times \pi \times (1 \times 10^{-2})^4} = 3,18 \times 10^4 \text{ Pa.m}^{-1}$$

A velocidade média é igual ao fluxo, podendo ser obtida por

$$v_m = \frac{\phi_v}{A} = \frac{25 \times 10^{-3}}{60 \times \pi \times (1 \times 10^{-2})^2} = 1,326 \text{ m.s}^{-1}$$

Em se tratando de gases, é mais conveniente utilizar a vazão molar,  $\phi_n$ , em lugar da vazão volumétrica,  $\phi_v$ . A relação entre as duas é obtida, facilmente, da equação de estado dos gases ideais:

$$\phi_n = \phi_v \frac{P}{RT}$$

Supondo que as pressões, nas extremidades do tubo sejam  $P_1$  e  $P_2$ , podemos substituir a pressão  $P$  pela pressão média, resultando:

$$\phi_n = \frac{\pi a^4 (P_1 - P_2) (P_1 + P_2)}{8\eta\ell} \frac{1}{2} \frac{1}{RT}$$

ou

$$\phi_n = \frac{\pi a^4 (P_1^2 - P_2^2)}{16\eta\ell RT} \quad (2.76)$$

A última equação fornece a vazão em mols por unidade de tempo, de um gás que escoar em regime laminar através de um capilar.

### Exemplo 2.4

A pressão de vapor do gás liquefeito de petróleo (GLP), na temperatura de 20 °C, é de 4,8 bar. Calcular o volume de GLP, medido a 20 °C sob pressão atmosférica, que escoou de um recipiente fechado contendo GLP, durante 1,0 minuto, através de uma tubulação de 10,0 metros de comprimento e 2,0 mm de diâmetro. A viscosidade do GLP, na temperatura de 20 °C, é igual a 70 μPa.s.

Aplicando a equação (2.76), calcula-se a vazão molar

$$\phi_n = \frac{\pi \times (1 \times 10^{-3})^4 [(4,8 \times 10^5)^2 - (1,013 \times 10^5)^2]}{16 \times 7,0 \times 10^{-6} \times 10 \times 8,314 \times 293,15} = 0,253 \text{ mol.s}^{-1}$$

A vazão volumétrica é obtida por

$$\phi_v = \phi_n \frac{RT}{P} = 0,253 \times \frac{8,314 \times 293,15}{1,013 \times 10^5} = 6,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$$

Durante 1,0 minuto o volume escoado será igual a

$$\phi_v = 6,1 \times 10^{-3} \times 60 = 0,366 \text{ m}^3$$

## 2.13 – MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADES

Os métodos de determinação de viscosidades exigem que o escoamento se dê em regime laminar. Para determinar se o escoamento ocorre em regime laminar pode ser utilizado o número de Reynolds, definido empiricamente por,

$$Re = \frac{d v \rho}{\eta}$$

sendo  $d$  o diâmetro da tubulação em que ocorre o escoamento,  $v$  a velocidade média do fluido,  $\rho$  a densidade e  $\eta$  a viscosidade do fluido. O escoamento pode ser considerado laminar sempre que o número de Reynolds for inferior a 2000, caso contrário diz-se que o escoamento é turbulento.

Os dois principais métodos de determinação de viscosidade são: o baseado no escoamento em tubos capilares e o baseado na determinação da velocidade de queda de uma esfera. Vamos examinar, separadamente, cada um desses métodos.



A medida do tempo de escoamento de um fluido através de um tubo capilar e a utilização da equação de Poiseuille permite determinar a viscosidade do fluido. Esse é o método utilizado no Viscosímetro de Ostwald. Nesse viscosímetro, a diferença de pressão resultante da diferença de altura do líquido nos dois ramos do viscosímetro, conforme representado na Figura 2.11, causa o escoamento do mesmo através do capilar. Mede-se o tempo que o menisco do líquido gasta para passar entre as duas marcas existentes no viscosímetro.

De acordo com a equação (2.75),

$$\phi_v = \frac{V}{t} = \frac{\pi a^4 (P_1 - P_2)}{8\eta \ell}$$

Da equação (2.75), obtém-se a viscosidade,

$$\eta = \frac{\pi a^4 (P_1 - P_2) t}{8V\ell} \quad (2.77)$$

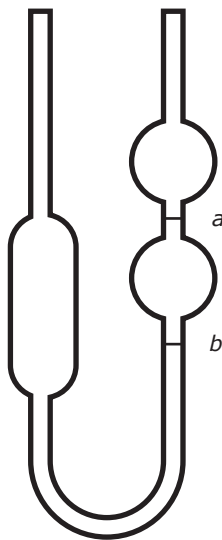


Figura 2.11 – Viscosímetro de Ostwald.

A determinação da viscosidade utilizando a equação (2.77), embora teoricamente viável, apresenta problemas práticos. A quantidade de grandezas que devem ser determinadas, quais sejam,  $a$ ,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $t$ ,  $V$  e  $\ell$ , faz com que o resultado final não seja satisfatório pois o mesmo fica comprometido pelos erros cometidos na determinação de cada uma das grandezas citadas.

Por essa razão, preferem-se as medidas relativas utilizando um líquido padrão de viscosidade conhecida e medindo o tempo de escoamento desse e o tempo de escoamento do líquido cuja viscosidade se pretende determinar.

No Viscosímetro de Ostwald, a diferença de pressão causadora do escoamento do líquido é proporcional à diferença de altura do líquido nos dois ramos do viscosímetro, à densidade do líquido e à aceleração gravitacional, ou seja,  $\Delta P = h\rho g$ .

Aplicando a equação (2.77) a dois líquidos diferentes que escoam no mesmo viscosímetro, temos,

$$\eta_1 = \frac{\pi a^4 t_1 \Delta h \rho_1 g}{8V\ell} \quad \eta_2 = \frac{\pi a^4 t_2 \Delta h \rho_2 g}{8V\ell}$$

Relacionando essas duas equações, podemos escrever,

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (2.78)$$

A equação (2.78) mostra que é possível determinar a viscosidade de um líquido, desde que se conheça a viscosidade de outro utilizado como padrão, determinando os tempos de escoamento e as densidades dos líquidos.

Uma alternativa ao uso da equação (2.78) é escrevê-la sob a forma:

$$\frac{\eta_1/\rho_1}{\eta_2/\rho_2} = \frac{t_1}{t_2}$$

ou

$$\frac{\eta_1}{\rho_1} = \frac{\eta_2}{\rho_2} \frac{t_1}{t_2} \quad (2.79)$$

A equação (2.79) mostra ser possível calibrar um viscosímetro de Ostwald, fazendo  $K = \eta_2/\rho_2 t_2$  e escrevendo a equação sob a forma,

$$\frac{\eta_1}{\rho_1} = K t_1 \quad (2.80)$$

A equação (2.80) é utilizada em viscosímetros calibrados para os quais se conhece a constante de calibração,  $K$ . Nesse caso, torna-se desnecessário utilizar um líquido de viscosidade conhecida, uma vez que a simples medida do tempo de escoamento de um líquido fornece o valor da relação  $\eta/\rho$ . A relação  $\eta/\rho$  é denominada viscosidade cinemática e tem

por unidade, no sistema CGS, o Stokes (St) e no SI,  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . A partir da viscosidade cinemática é possível calcular  $\eta$ , também chamada de viscosidade dinâmica, bastando para tanto conhecer a densidade do líquido.

### Exemplo 2.5

O etanol tem densidade igual a  $789 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  e viscosidade igual a  $10,9 \text{ mP}$  na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Nessa mesma temperatura, a densidade da água é igual a  $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  e viscosidade igual a  $8,95 \text{ mP}$ . Calcular o tempo necessário para drenar uma pipeta capilar cheia de etanol a  $25^\circ\text{C}$  sabendo que para drenar a mesma pipeta cheia de água são necessários  $10,0$  minutos.

Usando a equação (2.77), obtém-se para o etanol

$$t_{\text{etanol}} = \frac{t_{\text{água}} \times \eta_{\text{etanol}} \times \rho_{\text{água}}}{\eta_{\text{água}} \times \rho_{\text{etanol}}} = \frac{10 \times 10,9 \times 1000}{8,95 \times 789} = 15,43 \text{ min}$$

Outro método de determinação da viscosidade é o que se baseia na medida da velocidade de queda de uma esfera em um fluido. Esse é o princípio de funcionamento do viscosímetro de Hoeppler, mostrado na Figura 2.12. Esse viscosímetro é especialmente útil quando se necessita medir a viscosidade de um fluido a diversas temperaturas.

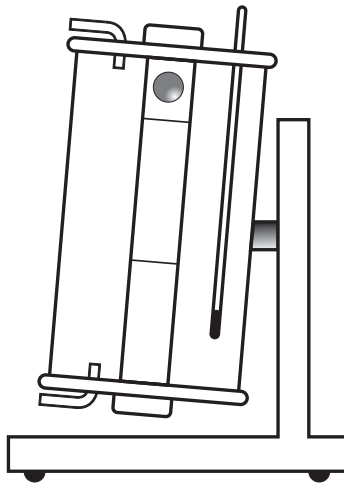


Figura 2.12 – Viscosímetro de Hoeppler.

O viscosímetro de Hoeppler consta de um tubo de vidro no qual se coloca o fluido cuja viscosidade se deseja medir. Uma esfera de metal ou de vidro é deixada cair através do

fluido e o tempo que ela leva para percorrer uma determinada distância é medido. Quando uma esfera cai através de um fluido ela possui inicialmente uma velocidade crescente e, após algum tempo, atinge uma velocidade constante. O tubo de vidro onde se encontra o fluido se localiza num recipiente pelo qual circula água para manter a temperatura constante. O conjunto todo pode ser invertido para permitir diversas medidas do tempo de passagem da esfera entre as duas marcas existentes no tubo. Para garantir que a queda da esfera se dê sempre da mesma forma, o tubo possui uma inclinação de  $10^\circ$  em relação à vertical.

Para entender a teoria do viscosímetro de Høepler, precisamos definir o que se entende por coeficiente de fricção. Chama-se fator de fricção a força necessária para manter uma partícula em suspensão num fluido se deslocando com velocidade unitária. Stokes mostrou que, para esferas, de raio  $r$ , em fluxo não turbulento, o fator de fricção é igual a:

$$f = 6\pi\eta r \quad (2.81)$$

Quando uma esfera é abandonada no interior do fluido ela cai, inicialmente com velocidade crescente, até atingir um estado estacionário em que passa a se deslocar com velocidade constante. Nessas condições, duas forças iguais e opostas atuam sobre a esfera:

A força causadora do movimento, igual ao peso aparente da esfera,

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g$$

A força retardadora do movimento, igual ao produto da velocidade pelo fator de fricção:

$$f\left(\frac{dx}{dt}\right) = 6\pi\eta r\left(\frac{dx}{dt}\right)$$

Quando a velocidade de queda é constante, as duas forças são iguais,

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r\left(\frac{dx}{dt}\right)$$

A velocidade de queda da esfera é dada por,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$$

E a viscosidade é obtida por,

$$\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9(dx/dt)} \quad (2.82)$$

Medindo  $(dx/dt)$  para uma esfera de raio e densidade conhecidos, é possível calcular  $\eta$ . O método é excelente para fluidos de viscosidade elevada como óleos e soluções de macromoléculas.

#### Exemplo 2.6

Uma esfera de aço, de densidade igual a  $7860 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e diâmetro igual a  $0,2 \text{ cm}$ , leva  $25 \text{ s}$  para cair  $10 \text{ cm}$  através de um líquido de densidade  $1500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Calcular a viscosidade do líquido.

Utilizando a equação (2.82) e substituindo os valores fornecidos, obtém-se

$$\eta = \frac{2 \times (0,1 \times 10^{-2})^2 \times (7860 - 1500) \times 9,81}{9 \times \frac{10 \times 10^{-2}}{25}} = 3,47 \text{ Pa}$$

Os viscosímetros de Hoesppler possuem esferas de densidades e raios diferentes para permitir que fluidos de diferentes viscosidades possam ser utilizados. Não há necessidade de um padrão porque o viscosímetro é calibrado, sendo fornecidas tabelas para as esferas que acompanham o viscosímetro. A equação (2.82) não é utilizada, pois na prática a velocidade da esfera que cai não é exatamente a prevista por essa equação. Uma das causas dessa discrepância é o fato do diâmetro da esfera ser ligeiramente inferior ao do tubo que contém o fluido. Com isso a esfera, ao cair, fica muito próxima à parede do tubo e um “efeito de parede” precisa ser considerado fazendo com que a velocidade de queda seja diferente da teórica prevista pela equação (2.82).

Para o viscosímetro de Hoesppler usa-se a equação,

$$\eta = K(\rho - \rho_0) \Delta t \quad (2.83)$$

A constante  $K$ , que aparece na equação (2.83), pode ser obtida medindo o tempo queda da esfera para um fluido de viscosidade conhecida. Uma vez obtido o valor da constante  $K$ , a viscosidade de um fluido pode ser obtida conhecendo sua densidade e determinando o valor de  $\Delta t$ , que é o tempo gasto pela esfera para passar entre duas marcas existentes no tubo do viscosímetro.

### Exemplo 2.7

Uma esfera de 0,3 cm de raio e densidade igual a  $800 \text{ kg.m}^{-3}$  encontra-se no interior de uma tubulação vertical de 4,0 cm de diâmetro através da qual escoa um líquido de cima para baixo. Sabendo que o líquido tem densidade igual a  $1200 \text{ kg.m}^{-3}$  e viscosidade igual a  $1,8 \times 10^{-2} \text{ Pa.s}$ , calcular qual deve ser a vazão do líquido para que a esfera permaneça estacionária.

Para que a esfera permaneça estacionária,  $v_{esf} + v_{liq} = 0$

$$v_{esf} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} = \frac{2 \times (3 \times 10^{-3})^2 \times (800 - 1.200) \times 9,81}{9 \times 1,8 \times 10^{-2}} = -0,436 \text{ m.s}^{-1}$$

A velocidade do líquido deverá ser igual a  $0,436 \text{ m.s}^{-1}$  e a vazão correspondente será

$$\phi_V = v_{liq} A = 0,436 \times \pi \times (2 \times 10^{-2})^2 = 5,48 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

## 2.14 – VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA

Nos gases, ao contrário do que ocorre com os líquidos, a viscosidade aumenta com o aumento de temperatura. O efeito da temperatura sobre a viscosidade dos gases pode ser facilmente deduzido a partir da expressão (2.30) que fornece o coeficiente de viscosidade:

$$\eta = \frac{1}{3} N' m \langle c \rangle \langle l \rangle$$

Substituindo, na equação (2.30) o valor da velocidade média e do percurso livre médio, obtém-se:

$$\eta = \frac{1}{3} N' m \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{1}{\pi \sigma^2 N' \sqrt{2}}$$

Efetando as simplificações possíveis e reunindo todas as constantes numa única constante  $K$ , é possível escrever:

$$\eta = K \sqrt{T} \quad (2.84)$$

A equação (2.84) mostra que a viscosidade dos gases é diretamente proporcional à raiz quadrada da temperatura. A constante de proporcionalidade é diferente para cada gás.

Os resultados experimentais se desviam dos previstos pela Teoria Cinética, devido à existência de forças intermoleculares desconsideradas no modelo de Maxwell. Para exprimir o coeficiente de viscosidade de gases em função da temperatura, algumas expressões empíricas têm sido propostas sendo das mais bem-sucedidas a equação de Sutherland:

$$\eta = \frac{\eta_0 \sqrt{T}}{1 + c/T} \quad (2.85)$$

onde  $\eta_0$  e  $c$  são constantes características para um determinado gás.

## 2.15 – TEORIA DA VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS

O desenvolvimento de expressões que fornecem o coeficiente de viscosidade em função da temperatura para líquidos implica o conhecimento da estrutura dos mesmos. Ainda não existe um modelo inteiramente satisfatório para o estado líquido e, como consequência, os resultados obtidos são sempre aproximados.

Os líquidos constituem um estado intermediário entre os sólidos e os gases com uma estrutura mais próxima dos sólidos. Diz-se que os líquidos apresentam uma organização de curto alcance em que cada molécula fica aprisionada dentro de uma célula constituída, em média, por dez outras moléculas.

Uma Teoria Cinética dos Líquidos foi desenvolvida por Eyring, resultando um modelo para o estado líquido que sugere um mecanismo para o escoamento e permite fazer estimativas da viscosidade.

Segundo o modelo de Eyring, as moléculas do líquido se encontram em contínuo movimento. O líquido possui uma certa estrutura, semelhante aos sólidos, constituída por camadas de moléculas separadas por uma distância vertical  $\delta$ . A distância horizontal entre duas moléculas é igual a um parâmetro  $\alpha$ . Nessa estrutura, algumas posições não estão preenchidas e constituem as chamadas lacunas. O escoamento dos líquidos é explicado pela possibilidade que as moléculas têm de se deslocarem da sua posição de equilíbrio para uma posição de equilíbrio não-ocupada, representada pela lacuna. A molécula passa a ocupar uma nova posição de equilíbrio gerando uma lacuna na posição em que ela se encontrava previamente. Nessas condições, podemos considerar que, durante o escoamento, as moléculas deslocam-se em um sentido enquanto as lacunas deslocam-se no sentido oposto.

Para passar de uma posição de equilíbrio para outra, a molécula deve aproximar-se das moléculas vizinhas, resultando em um aumento de sua energia potencial. Em outras palavras, pode-se dizer que a molécula necessita vencer uma barreira de energia para deslocar-se de uma lacuna a outra, como mostra na Figura 2.13. Diz-se que o escoamento de um fluido é um processo ativado pelo fato de ser necessária uma energia de ativação para que o mesmo ocorra.

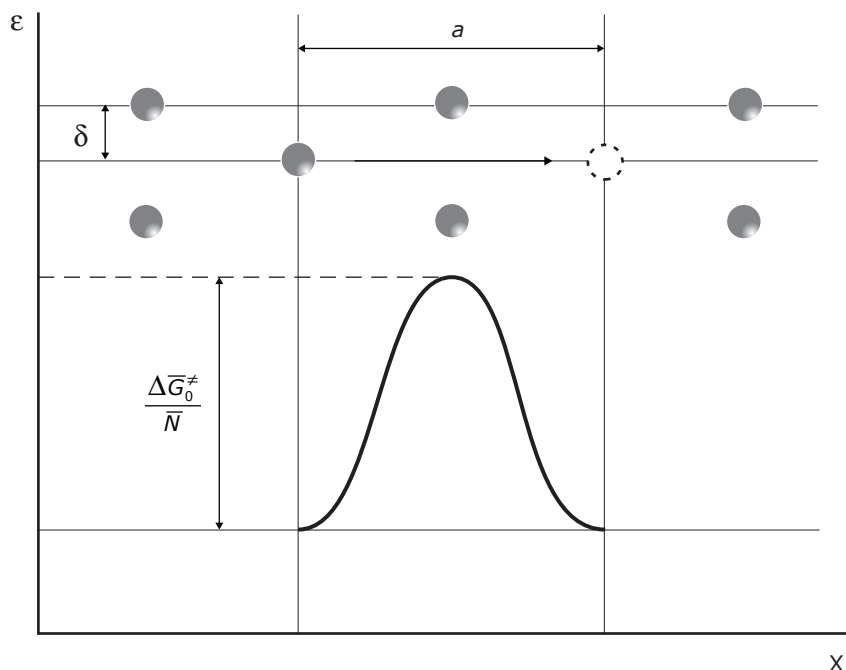


Figura 2.13 – Modelo de escoamento de um líquido.

A barreira de energia para um líquido em repouso é dada por  $\Delta\bar{G}_0^\ddagger/\bar{N}$ . A frequência de saltos executados pelas moléculas é dada por:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_0^\ddagger}{RT}\right) \quad (2.86)$$

sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann<sup>1</sup>,  $h$  a constante de Planck e  $\Delta\bar{G}_0^\ddagger$  a energia de Gibbs molar de ativação para o fluxo.

Se o líquido se move com um gradiente  $\partial_{yx}/\partial y$ , a frequência de rearranjos é alterada e a barreira de potencial é distorcida para:

$$-\Delta\bar{G}^\ddagger = -\Delta\bar{G}_0^\ddagger \pm \left(\frac{a}{\delta}\right) \left(\frac{\tau_{yx}\bar{V}}{2}\right) \quad (2.87)$$

<sup>1</sup> A constante de Boltzmann será representada por  $k_B$  sempre que houver necessidade de utilizar o símbolo  $k$  para representar outra grandeza.



O sinal + ou – depende do sentido de deslocamento da molécula. Acoplando a equação (2.87) com a Lei de Newton, chega-se a:

$$\eta = \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 \frac{\bar{N}h}{V} \exp\left(\frac{\Delta\bar{G}_0^\ddagger}{RT}\right)$$

Através de informações empíricas e com algumas aproximações se pode obter:

$$\eta = \frac{\bar{N}h}{V} \exp\left(\frac{3,8T_e}{T}\right) \quad (2.88)$$

sendo  $T_e$  a temperatura de ebulição. A equação (2.88) permite uma avaliação da viscosidade de líquidos com uma aproximação de 30%, o que é considerado um bom resultado pelo fato de não se ter um modelo adequado para descrever o comportamento dos líquidos.

Vários pesquisadores, entre os quais De Guzman, sugeriram equações empíricas para representar a variação da viscosidade dos líquidos com a temperatura sob condição de pressão constante. A equação de De Guzman faz uso de dois parâmetros: o parâmetro pré-exponencial  $A$  e o parâmetro  $E$ , denominado energia de ativação para o fluxo:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.89)$$

Valores dos parâmetros  $A$  e  $E$ , para diversos líquidos, são encontrados em tabelas. A equação de De Guzman, (2.89), se aplica bem a líquidos apolares, mas não fornece bons resultados para líquidos polares. A equação mais adequada para líquidos polares é:

$$\eta = KT^{-3/2} \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right) \quad (2.90)$$

Outra equação bastante utilizada para representar a viscosidade de líquidos em função da temperatura é a equação de Slotte:

$$\eta = \frac{A}{(B+t)^n} \quad (2.91)$$

Na equação (2.91),  $t$  é a temperatura em graus Celsius e os parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $n$  são tabelados para os diferentes líquidos.

## 2.16 – FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS

Fluidos não-newtonianos são todos aqueles que não obedecem à Lei de Newton e seu estudo constitui um capítulo da reologia. A reologia é a ciência que estuda as relações entre fluxo e deformação. Estuda desde os fluidos perfeitamente viscosos (newtonianos) até os sólidos perfeitamente elásticos (*hookeanos*). Entre estes dois comportamentos ideais situam-se os fluidos não-newtonianos.

O comportamento reológico da maioria dos fluidos, em regime estacionário, pode ser representado por uma equação do tipo:

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (2.92)$$

No caso de fluidos newtonianos,  $\eta$  é uma constante, como representado na Figura 2.14. Para fluidos não-newtonianos,  $\eta$  é uma função de  $\tau_{yx}$  ou de  $\partial v_x / \partial y$ . Em outras palavras, para um fluido não-newtoniano, a viscosidade é uma função da tensão aplicada ou do gradiente de velocidade.

Quando a viscosidade diminui com o aumento de  $-(\partial v_x / \partial y)$ , o fluido é dito pseudo-plástico. Quando a viscosidade aumenta com o aumento de  $-(\partial v_x / \partial y)$ , o fluido é dito dilatante. Para fluidos newtonianos, a viscosidade independe de  $-(\partial v_x / \partial y)$ . Os três tipos de comportamento estão representados na Figura 2.14.

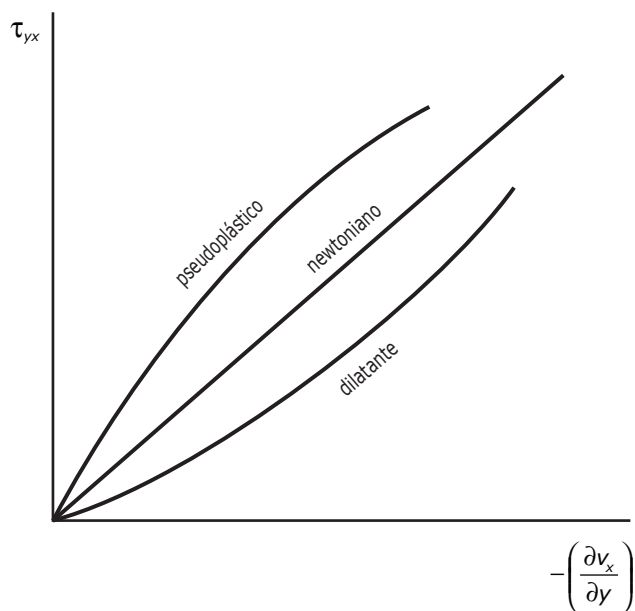


Figura 2.14 – Fluido dilatante, pseudoplástico e newtoniano.

Diversos modelos têm sido propostos para representar a relação entre a viscosidade e  $-(\partial v_x / \partial y)$ . São equações empíricas, dotadas de parâmetros positivos que podem ser obtidos a partir de uma tabulação de  $\tau_{yx}$  em função  $-(\partial v_x / \partial y)$  para  $T$  e  $P$  constantes. As equações encontradas na literatura não podem ser utilizadas fora da região para a qual foram estabelecidas, sob pena de se cometerem erros muito grandes.

Sob condição de regime não-estacionário, diversos comportamentos são possíveis para os fluidos não-newtonianos. Fluidos que apresentam uma limitada diminuição de  $\eta$  com o tempo quando se aplica uma tensão súbita são ditos tixotrópicos. O fenômeno é denominado tixotropia e se constitui numa propriedade desejável em tintas e lamas para perfuração de poços de petróleo. Fluidos que apresentam um aumento de  $\eta$  com o tempo para uma tensão súbita aplicada são ditos reopéxicos e a propriedade é denominada reopexia. Um exemplo de fluido reopéxico é uma suspensão de pentóxido de vanádio.

## 2.17 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**2.1)** Calcule o coeficiente de viscosidade do hidrogênio a 27 °C e sob a pressão de 2 atm, sabendo que nessas condições o valor do percurso livre médio é de  $1,5 \times 10^{-5}$  cm.

**2.2)** O coeficiente de viscosidade do hélio a 500 K é de  $2,79 \times 10^{-5}$  kg.m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Estime;

- O diâmetro efetivo de colisão molecular das moléculas de He.
- O coeficiente de difusão do He na pressão de 1 atm.
- O coeficiente de condutividade térmica do He.

**2.3)** O coeficiente de viscosidade da amônia a 27 °C é  $2,1 \times 10^{-4}$  P. Calcule o valor do percurso livre médio das moléculas deste gás sob pressão de 2 atm. Calcule também o diâmetro efetivo de colisão molecular das moléculas do gás.

**2.4)** Dois pratos paralelos, distando entre si 0,5 cm, são mantidos a 301 K e 298 K, respectivamente. O espaço entre os pratos contém hidrogênio cujo diâmetro de colisão molecular é igual a 0,27 nm. Sabendo que para o hidrogênio  $\overline{C}_v = (5/2)R$ , calcule o fluxo de calor entre os dois pratos.

**2.5)** Dois pratos paralelos de área infinita, distando 0,7 cm entre si, são mantidos a 27 °C e 25 °C, respectivamente. Se o espaço entre os dois pratos contiver hélio, cujo diâmetro de colisão molecular é de 2,17 Å, calcule o fluxo de calor que irá se estabelecer entre os mesmos.

**2.6)** Uma certa quantidade de nitrogênio líquido é colocada em um frasco de Dewar. O espaço entre as paredes do frasco contém hélio a uma pressão de 0,001 mmHg e a área da parede em contato com o nitrogênio líquido é de 300 cm<sup>2</sup>. Se a parede interna deve permanecer a -195 °C e a parede externa a 25 °C, calcule a velocidade de evaporação do nitrogênio líquido, em kg.h<sup>-1</sup>, supondo que a evaporação ocorre apenas por condução de calor através do gás existente entre as paredes do frasco. O calor de vaporização do nitrogênio líquido a

$-195\text{ }^{\circ}\text{C}$  é igual a  $45\text{ cal/g}$ . Suponha que se estabelece um estado estacionário para as moléculas do gás existentes entre as paredes do forno.

2.7) Determinações experimentais efetuadas na temperatura de  $327\text{ }^{\circ}\text{C}$  forneceram para a condutividade térmica do oxigênio o valor de  $0,452\text{ J}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  e para o coeficiente de viscosidade o valor de  $3,4 \times 10^{-4}\text{ P}$ . Avalie a temperatura característica de vibração do gás.

2.8) Um recipiente de 2 litros de capacidade, mantido a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , contém ar sob pressão de 3 atmosferas. No recipiente existe um orifício de pequeno diâmetro através do qual o ar pode efundir. Calcule a composição da primeira mistura que efunde nestas condições. A composição inicial do ar, em volume, é: oxigênio 19 %, nitrogênio 80 % e argônio 1 %.

2.9) Uma mistura gasosa contém hidrogênio, nitrogênio e argônio em quantidades equimoleculares. Calcule a composição do gás que inicialmente efunde quando a mistura é colocada em um recipiente dotado de uma parede delgada na qual existe um pequeno orifício.

2.10) A massa de  $0,87\text{ grama}$  de um composto X, na pressão de 120 Torr e na temperatura de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , efunde através de um orifício de forma circular e de raio igual a  $0,05\text{ mm}$  em 30 minutos. Qual a massa molar do composto X?

2.11) Uma extremidade de um capilar de  $10\text{ cm}$  de comprimento e de  $2\text{ mm}$  de diâmetro é conectada a um reservatório de água. A pressão da água nessa extremidade é mantida constante e igual a  $2\text{ atm}$ ; o coeficiente de viscosidade da água é de  $0,01\text{ P}$ . Qual o volume de água que sai pela extremidade do capilar na unidade de tempo?

2.12) Em um determinado equipamento, um tubo, com o comprimento de  $1\text{ m}$ , deve permitir o escoamento para o ambiente ( $1\text{ atm}$ ) de  $1\text{ litro}$  de hidrogênio por minuto, medido no ambiente, quando submetido a uma diferença de pressão de  $0,3\text{ atm}$ . Sabendo que o sistema deve operar a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e que o coeficiente de viscosidade do hidrogênio é de  $88\text{ }\mu\text{P}$  naquela temperatura, calcule qual deverá ser o diâmetro do tubo.

2.13) A extremidade de um tubo capilar de  $10\text{ cm}$  de comprimento e de  $1\text{ mm}$  de diâmetro é conectada a um reservatório de água. Sobre essa extremidade, a pressão reinante é de  $2\text{ atm}$ . Sabendo que o coeficiente de viscosidade da água é de  $0,01\text{ P}$ , que volume de água escoará pelo tubo, para o ambiente, em 5 minutos?

2.14) Na temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , hélio ( $\eta = 194\text{ }\mu\text{P}$ ) escoar de um reservatório para o meio ambiente através de uma tubulação com  $11,5\text{ m}$  de comprimento e  $0,2\text{ cm}$  de diâmetro. Quando hidrogênio ( $\eta = 87\text{ mP}$ ) escoar pela mesma tubulação, e a pressão do reservatório é o dobro da pressão do hélio, a vazão do hidrogênio, medida nas mesmas condições, é dez vezes maior que a do hélio. Calcule a pressão do reservatório quando o mesmo contém hélio.

2.15) Um corpo de forma irregular gasta 20 % mais tempo, que uma esfera de raio igual a  $0,5\text{ cm}$ , para sedimentar em um líquido de viscosidade  $100\text{ mP}$ . Sabendo que o corpo irregular e a esfera são construídos com a mesma massa do mesmo material, calcule o fator de fricção do corpo.

2.16) Um certo vidro, a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tem a viscosidade de  $1 \times 10^6\text{ P}$  e uma densidade igual a  $3,5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Quanto tempo levará uma esfera de platina, de  $5\text{ mm}$  de diâmetro, para cair através de  $1,0\text{ cm}$  do vidro aquecido? (densidade da platina =  $19,5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

2.17) Em um tubo cilíndrico, com  $4\text{ cm}$  de diâmetro, ocorre a situação representada na Figura 2.15, onde  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$  são três esferas de raios  $0,05\text{ cm}$ ,  $0,10\text{ cm}$  e  $0,15\text{ cm}$ , respectivamente, feitas do mesmo material. O tubo é percorrido, de baixo para cima, por um fluido com vazão igual a  $2\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  e a esfera  $E_2$  permanece estacionária. Calcular qual das esferas irá colidir primeiro com  $E_2$  e com que velocidade esta esfera vai se aproximar de  $E_2$ .

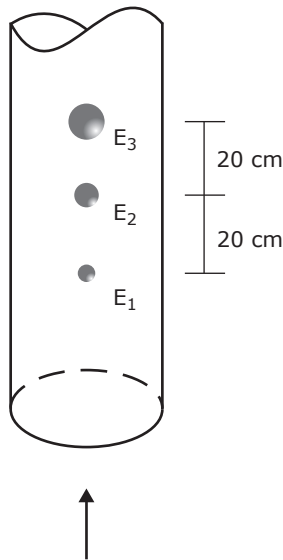


Figura 2.15 – Esferas em queda no interior de uma tubulação.

2.18) Uma esfera de  $0,1\text{ cm}$  de raio e densidade igual a  $7,5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  se encontra no interior de uma tubulação vertical cujo diâmetro é igual a  $1,6\text{ cm}$ . Pela tubulação circula, de baixo para cima, um fluido de viscosidade igual a  $3,0\text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$  e densidade  $1,5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Calcular a vazão do fluido para que a esfera permaneça estacionária.

## RESPOSTAS

2.4)  $1,45 \times 10^{-5}\text{ Pa}\cdot\text{s}$

2.5)  $1,70 \times 10^{-10}\text{ m}$ ;  $3,98 \times 10^{-4}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ;  $0,22\text{ J}\cdot\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$

2.6)  $7,48 \times 10^{-8}\text{ m}$ ;  $2,48 \times 10^{-10}\text{ m}$

2.7)  $37,96\text{ J}\cdot\text{m}^2\text{s}^{-1}$

- 2.8)  $11,9 \text{ J.m}^{-2}\text{s}^{-1}$
- 2.9)  $3,35 \times 10^{-2} \text{ kg.h}^{-1}$
- 2.10) 2281 K
- 2.11) Ar = 0,85 %; O<sub>2</sub> = 18,02 %; N<sub>2</sub> = 81,13 %
- 2.12) Ar = 15,00 %; N<sub>2</sub> = 17,93 %; H<sub>2</sub> = 67,08 %
- 2.13)  $249,78 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$
- 2.14)  $3,98 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
- 2.15)  $6,43 \times 10^{-4} \text{ m}$
- 2.16)  $7,46 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
- 2.17)  $2,68 \times 10^5 \text{ Pa}$
- 2.18)  $1,13 \times 10^{-3} \text{ kg.s}^{-1}$
- 2.19) 76,53 min
- 2.20) E<sub>3</sub>;  $1,99 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$
- 2.21)  $8,76 \times 10^{-7} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

## 3. Tensão Superficial

### 3.1 – FENÔMENOS DE SUPERFÍCIE

Fenômenos de superfície são fenômenos relacionados com a superfície do sistema. Ocorrem nas chamadas interfaces, que são as zonas de separação entre as fases de um sistema.

As interfaces possuem propriedades peculiares uma vez que nelas ocorre uma variação brusca das propriedades do sistema. Quando duas fases estão em equilíbrio, a interface entre elas corresponde a uma zona com espessura da ordem de 1 a 10 pm. Considerando as propriedades do sistema que possuem valores definidos e diferentes nas duas fases, toda a variação destas propriedades ocorre dentro da pequena dimensão que constitui a interface.

Geralmente, o comportamento do sistema como um todo não chega a ser afetado pelo comportamento da superfície pelo fato de a relação entre a superfície e o volume ser muito pequena. No entanto em alguns casos, como ocorre nos sistemas coloidais, esta relação é elevada e o comportamento do sistema passa a ser ditado pelo comportamento da superfície.

A Física-Química de Superfícies se ocupa dos chamados fenômenos de superfície entre os quais podem ser incluídos a tensão superficial, a adsorção, o potencial eletrocinético e o estudo dos sistemas coloidais.

### 3.2 – A TENSÃO SUPERFICIAL

É fato conhecido que os líquidos têm a tendência de apresentar a forma esférica. Tal tendência não é notável em uma massa líquida grande em que a superfície é plana, mas pode ser observada em pequenas quantidades de líquido. Assim é que gotas de líquido apresentam uma forma aproximadamente esférica, fenômeno facilmente observado em gotas de mercúrio.

A esfera é a forma geométrica que apresenta a menor superfície específica, ou seja, a menor relação entre superfície e volume. Isso indica que os líquidos tendem a apresentar sempre a menor superfície possível, o que os faz procurar assumir a forma esférica.

Entre as moléculas de um líquido atuam forças de van der Waals que são as responsáveis pela existência do estado líquido. No interior do líquido essas forças estão simetricamente distribuídas de modo que sua resultante, para cada molécula, é nula. Uma molécula da superfície, por outro lado, está apenas parcialmente cercada pelas demais, tendo em vista que a concentração de moléculas na fase vapor é muito menor que na fase líquida, como mostrado na Figura 3.1. Como consequência, surge uma força resultante que atrai as moléculas da superfície para o interior da massa líquida. Para aumentar a superfície livre de um líquido é necessário trazer moléculas da fase líquida para a interface vencendo a força resultante anteriormente citada.

As moléculas da superfície apresentam energia de Gibbs superior à das moléculas no interior da massa líquida. Levar moléculas do interior do líquido para a superfície, sob condição de temperatura e pressão constantes, é um processo forçado que implica aumento da energia de Gibbs.

Os líquidos, por isso, opõem-se a qualquer tentativa de aumento de sua superfície, o que justifica o fato de tenderem a apresentar sempre a menor superfície possível. O processo de diminuição da superfície dos líquidos, sob condição de temperatura e pressão constantes, é espontâneo e ocorre com diminuição da energia de Gibbs.

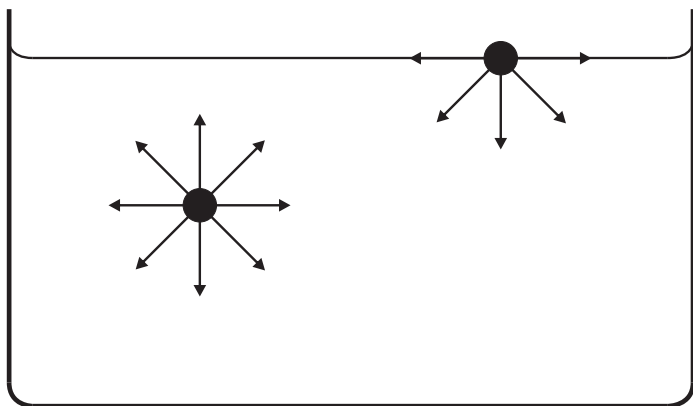


Figura 3.1 – Forças que atuam sobre as moléculas de um líquido.

Esta tendência dos líquidos a contraírem-se faz com que se comportem como se agisse em sua superfície uma força tendendo a diminuir-lhes a superfície e opondo-se a um aumento da mesma. A superfície de um líquido atua como se fosse uma membrana elástica apresentando uma força restauradora que se opõe a um aumento praticado na mesma. Esta força atua tangencialmente à superfície e age em todos os sentidos.

A superfície livre de um líquido apresenta um equilíbrio dinâmico. Continuamente moléculas passam da superfície para o interior da massa líquida e vice-versa. A vida-média de uma molécula na superfície de um líquido é da ordem de  $10^{-6}$  segundos.



### 3.3 – TENSÃO SUPERFICIAL E ENERGIA SUPERFICIAL

Para definir tensão superficial, vamos considerar um filme líquido contido num retângulo de arame que possui um dos lados móvel (Figura 3.2).

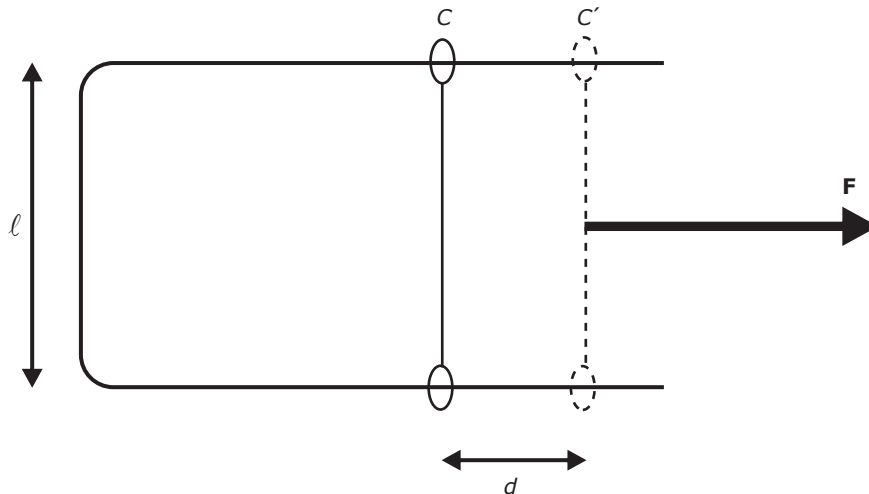


Figura 3.2 – Filme líquido.

Para deslocar o cursor  $C$ , de uma distância  $d$ , aumentando a superfície do filme, é necessário fornecer ao sistema um trabalho dado por:

$$w = Fd \quad (3.1)$$

A força,  $F$ , aplicada, deve ser igual àquela que se opõe ao aumento da superfície líquida. Se designarmos por  $\gamma$  a força por unidade de comprimento que se opõe ao aumento da superfície e age ao longo do fio móvel, de comprimento  $\ell$ , temos:

$$F = 2\ell\gamma \quad (3.2)$$

O fator 2, que aparece na equação (3.2) se justifica pelo fato de o filme possuir duas faces. Assim, um aumento de superfície na face anterior implica um igual aumento de superfície na face posterior. Da equação (3.2) tira-se:

$$\gamma = \frac{F}{2\ell} \quad (3.3)$$

A equação (3.3) permite-nos agora definir tensão superficial como sendo a força por unidade de comprimento que atua tangencialmente à superfície livre de um líquido, opondo-se a um aumento da mesma. Essa força é igual em todos os pontos da superfície do líquido

e age tangencialmente a ela. A unidade de tensão superficial no SI é  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ . Considerando os valores usuais de tensão superficial, a mesma é normalmente expressa em  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Substituindo  $F$  na equação (3.1) pelo seu valor dado em (3.2), obtém-se:

$$w = 2\ell d\gamma \quad (3.4)$$

Considerando que a variação de área é,  $\Delta\sigma = 2\ell d$  a equação (3.4) pode ser escrita como  $w = \gamma\Delta\sigma$ , portanto:

$$\gamma = \frac{w}{\Delta\sigma} \quad (3.5)$$

A equação (3.5) permite conceituar energia superficial como sendo o trabalho por unidade de área necessário para aumentar a superfície livre de um líquido. O símbolo utilizado para representar a energia superficial é o mesmo utilizado para a tensão superficial. O valor numérico da energia superficial é igual ao da tensão superficial, porém, as unidades são diferentes. A unidade de energia superficial, no SI, é  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ .

As considerações feitas até aqui se referem sempre à interface líquido-vapor, mas podem ser generalizadas para qualquer interface. O termo tensão superficial é utilizado para a interface entre um sólido ou líquido e seu vapor. Para as demais interfaces usa-se o termo genérico tensão interfacial.

### Exemplo 3.1

Considere um filme formado por um líquido de tensão superficial igual a  $22,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  aderido a um retângulo de arame como mostrado na Figura 3.2. Se um trabalho de  $3,6 \times 10^{-5} \text{ J}$  foi necessário para deslocar o lado móvel de  $2 \text{ cm}$ , calcule qual o comprimento do mesmo.

Se  $a$  o comprimento do lado móvel, o trabalho necessário para deslocá-lo de uma distância  $d$  é dado por

$$w = 2ad\gamma$$

O valor de  $a$  é obtido por

$$a = \frac{w}{2\gamma d} = \frac{3,6 \times 10^{-5}}{2 \times 22,5 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{-2}} = 0,04 \text{ m}$$

### 3.4 – RELAÇÕES ENTRE A TENSÃO SUPERFICIAL E OS POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

Para aumentar a superfície livre de uma massa líquida, moléculas devem ser trazidas do interior do líquido para a superfície. Para tanto, torna-se necessário fornecer trabalho ao sistema. O trabalho útil realizado reversivelmente pelo sistema, sob condição de temperatura e pressão constantes, é dado por:

$$dw'_r = dG_{T,P} \quad (3.6)$$

Em contrapartida, o trabalho necessário para provocar um aumento infinitesimal de área no líquido é dado por:

$$dw'_r = \gamma d\sigma \quad (3.7)$$

Comparando as equações (3.6) e (3.7), obtém-se:

$$dG_{T,P} = \gamma d\sigma \quad (3.8)$$

Por outro lado, a termodinâmica nos diz que, para um sistema simples onde o único trabalho realizado é o de expansão, ( $dw' = 0$ ), são válidas as seguintes equações:

$$dU = dq + dw \quad (3.9)$$

$$dU = TdS - PdV \quad (3.10)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (3.11)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (3.12)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (3.13)$$

Quando há uma variação de área, é necessário considerar o trabalho correspondente, ou seja, trabalho útil de aumento de superfície, além do trabalho de expansão. Nesse caso  $dw' = -PdV + \gamma d\sigma$  e as equações anteriores devem ser escritas como:

$$dU = dq - PdV + dw' \quad (3.14)$$

$$dU = TdS - PdV + \gamma d\sigma \quad (3.15)$$

$$dH = TdS + VdP + \gamma d\sigma \quad (3.16)$$

$$dA = -SdT - PdV + \gamma d\sigma \quad (3.17)$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma d\sigma \quad (3.18)$$

A partir dessas equações, vários coeficientes podem ser utilizados para definir a tensão superficial:

$$\gamma = \left( \frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial \sigma} \right)_{S,P} = \left( \frac{\partial A}{\partial \sigma} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_{T,P} \quad (3.19)$$

Além desses coeficientes, que fornecem o valor de  $\gamma$ , podem ser calculados os coeficientes de variação da tensão superficial com a temperatura e com a pressão.

Partindo da equação (3.18) e considerando a temperatura constante, temos:

$$dG_T = VdP + \gamma d\sigma \quad (3.20)$$

Sendo a equação (3.20) uma diferencial exata, uma vez que  $G$  é uma propriedade termodinâmica, pode-se aplicar o critério de Euler e escrever:

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial P} \right)_{T,\sigma} = \left( \frac{\partial V}{\partial \sigma} \right)_{T,P} \quad (3.21)$$

Voltando à equação (3.18) e considerando agora a pressão constante:

$$dG_P = -SdT + \gamma d\sigma \quad (3.22)$$

Aplicando novamente o critério de Euler:

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{P,\sigma} = - \left( \frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_{P,V} \quad (3.23)$$

As equações (3.21) e (3.23) fornecem o coeficiente de variação da tensão superficial com a pressão e com a temperatura, respectivamente.

### 3.5 – ENTALPIA DE SUPERFÍCIE

Partindo da definição de energia de Gibbs e derivando em relação à área sob condição de pressão e temperatura constantes, obtém-se:

$$G = H - TS$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \sigma}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \sigma}\right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{T,P} \quad (3.24)$$

Na equação (3.24), o coeficiente  $(\partial G / \partial \sigma)_{T,P}$  é a própria tensão superficial, de acordo com a equação (3.19). Substituindo o coeficiente  $(\partial S / \partial \sigma)_{T,P}$  pelo seu valor dado em (3.23), resulta:

$$\gamma = \left(\frac{\partial H}{\partial \sigma}\right)_{T,P} + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{P,\sigma} \quad (3.25)$$

Ao coeficiente de variação da entalpia com a área sob condição de temperatura e pressão constantes, dá-se o nome de entalpia de superfície e representa-se por  $h_\sigma$ :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \sigma}\right)_{T,P} = h_\sigma \quad (3.26)$$

Utilizando a equação (3.26), pode-se escrever a equação (3.25) como:

$$h_\sigma = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{P,\sigma} \quad (3.27)$$

A equação (3.27) permite concluir que a entalpia de superfície é sempre um valor positivo, uma vez que  $\gamma$  é sempre positivo e o coeficiente  $(\partial \gamma / \partial T)_{P,\sigma}$  é sempre negativo visto que a tensão superficial, que depende de forças de van der Waals, diminui com o aumento da temperatura.

Portanto, o acréscimo de superfície de um líquido sob temperatura e pressão constantes é sempre acompanhado de um aumento de entalpia, ou seja, é um processo endotérmico.

### 3.6 – TENSÃO INTERFACIAL

Quando dois líquidos imiscíveis estão em contato, a interface entre os mesmos apresenta as mesmas propriedades das superfícies livres dos líquidos. A interface tende a se contrair espontaneamente, dando origem a uma tensão que é denominada tensão interfacial.

Todas as relações estabelecidas para a tensão superficial são válidas para a tensão interfacial. As expressões termodinâmicas correspondentes são idênticas às anteriormente vistas. O valor da tensão interfacial é, geralmente, intermediário entre as tensões superficiais dos líquidos puros.

Supondo dois líquidos com tensões superficiais  $\gamma_A$  e  $\gamma_B$ , pode-se escrever para a tensão interfacial:

$$\gamma_A > \gamma_{AB} > \gamma_B$$

Em muitos casos pode ser aplicada a regra empírica de Antonov, que diz que a tensão interfacial é igual à diferença entre as tensões superficiais, ou seja:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A - \gamma_B \quad (3.28)$$

Se os líquidos forem parcialmente miscíveis, é preciso considerar as tensões interfaciais das soluções saturadas,  $\gamma'_A$  e  $\gamma'_B$ , uma vez que teremos uma interface entre a solução saturada de *B* em *A* e a solução saturada de *A* em *B*.

$$\gamma_{AB} = \gamma'_A - \gamma'_B \quad (3.29)$$

Na equação (3.29),  $\gamma'_A$  representa a tensão interfacial de uma solução saturada de *B* em *A* e  $\gamma'_B$  representa a tensão interfacial de uma solução saturada de *A* em *B*.

### 3.7 – TRABALHO DE COESÃO

O conceito de trabalho de coesão foi introduzido por Harkins em 1921. Trabalho de coesão é o trabalho necessário para separar em duas uma coluna líquida de seção unitária, abstraindo a força gravitacional (Figura 3.3).

Como são criadas duas novas superfícies unitárias, o trabalho de coesão, ou seja, o trabalho necessário para essa transformação será:

$$w_{\text{coesão}} = 2\gamma \quad (3.30)$$

O trabalho de coesão está relacionado às forças de atração entre as moléculas de um líquido e mede a atração entre duas superfícies livres do mesmo líquido.

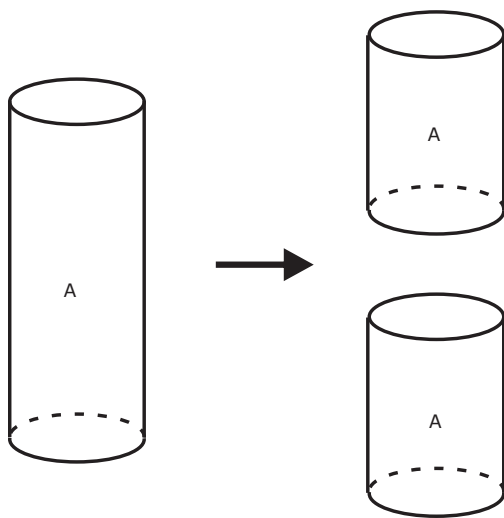


Figura 3.3 – Trabalho de coesão.

### 3.8 – TRABALHO DE ADESÃO

O trabalho de adesão foi conceituado por Dupré como sendo o trabalho necessário para separar duas camadas de líquidos diferentes quando a área de contato entre eles é unitária (Figura 3.4), abstraindo a força gravitacional.

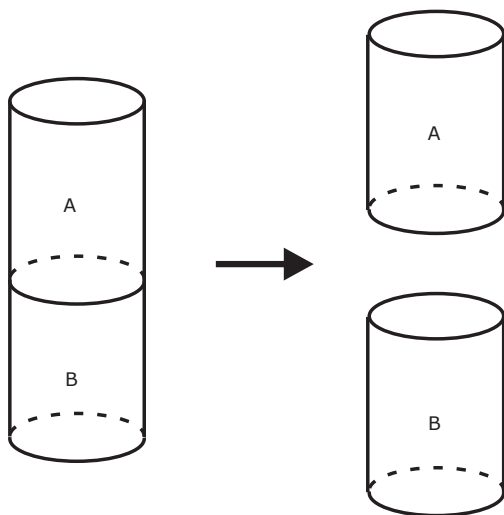


Figura 3.4 – Trabalho de adesão.

Nessa separação criam-se duas superfícies unitárias, uma em cada um dos líquidos (trabalho =  $\gamma_A + \gamma_B$ ) e suprime-se uma interface de área unitária (trabalho produzido =  $\gamma_{AB}$ ). Assim sendo, o trabalho de adesão será dado por:

$$w_{\text{adesão}} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (3.31)$$

A equação (3.31) é conhecida como equação de Dupré. Nesse caso, também, se os líquidos apresentarem miscibilidade parcial devem ser utilizadas as tensões interfaciais das soluções saturadas e a equação de Dupré será escrita como  $w_{\text{adesão}} = \gamma'_A + \gamma'_B - \gamma_{AB}$ .

### 3.9 – ÂNGULO DE CONTATO E ESPALHAMENTO

Quando uma gota líquida é posta sobre uma superfície sólida, três fases estão presentes e são postas em contato ao longo de uma linha circular. Duas situações podem ocorrer, como representado na Figura 3.5, dependendo se o líquido molha ou não o sólido.

O ângulo  $\theta$ , representado na Figura 3.5, é denominado ângulo de contato. É definido como sendo o ângulo formado pela tangente ao líquido no ponto de contato e o sólido medido sempre no interior do líquido. O ângulo de contato é determinado pela grandeza relativa de três tensões interfaciais: a tensão superficial do líquido, a tensão superficial do sólido e a tensão interfacial sólido-líquido, como representado na Figura 3.6. Dependendo da intensidade relativa dessas três forças, o ângulo de contato pode ser menor ou maior que  $90^\circ$ . Se o ângulo de contato for menor que  $90^\circ$ , o líquido ao ser colocado em um tubo, formará um menisco côncavo. É o que acontece quando uma solução aquosa é colocada em uma bureta. Se, por outro lado, o ângulo de contato for maior que  $90^\circ$ , o líquido formará um menisco convexo como acontece com o mercúrio colocado em um manômetro.

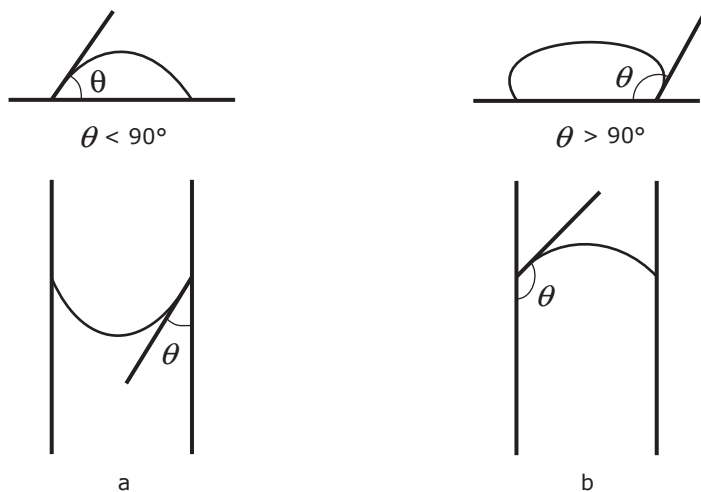
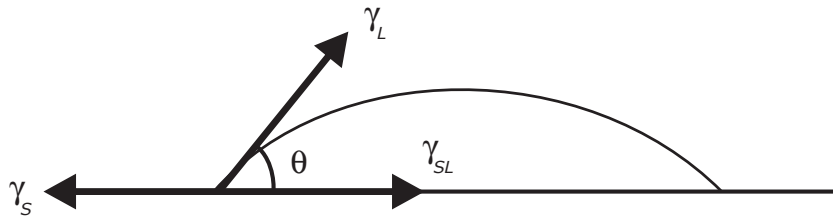


Figura 3.5 – a) Líquido que molha o sólido; b) Líquido que não molha o sólido.





**Figura 3.6** – Tensões interfaciais que determinam o ângulo de contato.

Quando o sistema se encontra em equilíbrio, pode-se escrever:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta$$

ou,

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \quad (3.32)$$

Somando  $\gamma_L$  a ambos os membros da equação (3.32), obtém-se:

$$\gamma_S - \gamma_{SL} + \gamma_L = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (3.33)$$

O membro esquerdo da equação (3.33) é o trabalho de adesão sólido-líquido,  $w_{SL}$ , conforme foi definido na equação (3.31).

$$w_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (3.34)$$

A equação (3.34) é conhecida como equação de Young. Quando ocorre espalhamento do líquido sobre o sólido, o ângulo de contato,  $\theta$ , é igual a zero e diz-se que o líquido molha o sólido completamente. Neste caso:

$$w_{SL} = 2\gamma_L \quad \text{ou} \quad w_{SL} = w_L$$

Pode-se então dizer que ocorre um completo molhamento quando o trabalho de adesão sólido-líquido é igual ao trabalho de coesão do líquido. Em alguns casos pode ocorrer que o trabalho de adesão sólido-líquido seja maior que o trabalho de coesão do líquido. Nesse caso, o ângulo  $\theta$  ainda será igual a zero e a equação de Young não se aplica mais. Generalizando, pode-se dizer que haverá espalhamento quando:

$$w_{SL} \geq w_L$$

Trabalho de adesão maior que o de coesão significa uma maior atração entre as moléculas do sólido pelas do líquido que a atração entre as moléculas do líquido. Quando  $\theta > 0$ , há umedecimento parcial do sólido e  $w_{SL} < w_L$ .

Um completo não-molhamento não existe, pois exigiria um ângulo de contato igual a  $180^\circ$ , o que seria uma situação irreal, uma vez que só seria possível se  $w_{SL} = 0$  ou  $\gamma_L = \infty$ . A atração entre o sólido e o líquido nunca será igual a zero, pois sempre haverá uma pequena atração entre os dois.

Costuma-se estabelecer, arbitrariamente, o valor  $\theta = 90^\circ$  para distinguir os líquidos que molham dos líquidos que não molham um sólido. Diz-se que há molhamento sempre que  $\theta < 90^\circ$  e que não há molhamento quando  $\theta > 90^\circ$ . Os líquidos que molham o sólido formam meniscos côncavos enquanto os líquidos que não molham o sólido formam meniscos convexos.

O conceito de molhamento pode ser estendido para uma interface líquido-líquido. Nesse caso não se usa o termo molhamento, mas sim, espalhamento. A Figura 3.7 representa um líquido *B* colocado sobre a superfície de um líquido *A*.

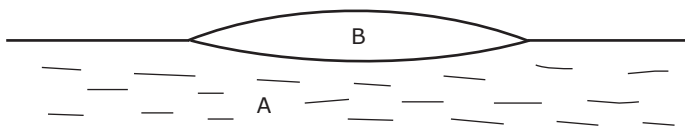


Figura 3.7 – Espalhamento de um líquido em outro.

Denomina-se coeficiente de espalhamento do líquido *B* no líquido *A*,  $S_{BA}$ , à diferença entre o trabalho de adesão entre o líquido *A* e o líquido *B* e o trabalho de coesão do líquido *B*:

$$S_{BA} = w_{AB} - w_B \quad (3.35)$$

Substituindo os trabalhos de coesão e de adesão pelos valores dados pelas equações (3.30) e (3.31), obtém-se:

$$S_{BA} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} - 2\gamma_B$$

$$S_{BA} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (3.36)$$

Quando  $S_{BA} \geq 0$ , ocorre espalhamento de *B* em *A*. Quando  $S_{BA} < 0$ , não há espalhamento de *B* em *A*. Substâncias com grupos polares ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{COOH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ) são capazes de se espalhar sobre a superfície da água. Hidrocarbonetos e derivados, com características apolares, não se espalham sobre a superfície da água.

### 3.10 – TENSÃO SUPERFICIAL E PRESSÃO EXCEDENTE

Considere-se uma bolha de gás, de raio *R*, no interior de um líquido. A pressão, *P*, que atua no interior da bolha deve ser maior que a pressão externa,  $P_0$ , pois deve equilibrar,

também, a pressão resultante da tensão superficial que tende a contrair a superfície esférica e reduzir o volume da bolha. A diferença entre a pressão interna e a pressão externa à bolha é denominada pressão excedente (Figura 3.8a).

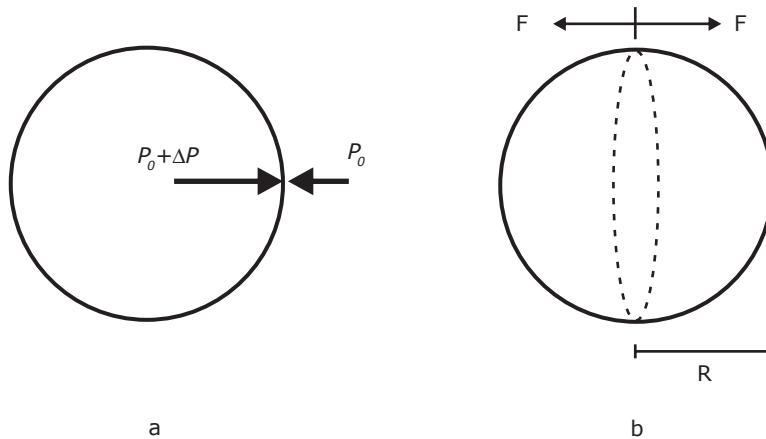
$$\Delta P = P - P_0 \quad (3.37)$$

Se a bolha for considerada cortada em dois hemisférios, como mostrado na Figura 3.8b, a pressão excedente tenderia a afastá-los com uma força igual a:

$$F = \Delta P \pi R^2 \quad (3.38)$$

A força que se opõe a esse afastamento, devido à tensão superficial, é dada por:

$$F' = 2\pi R\gamma \quad (3.39)$$



**Figura 3.8** – Pressão excedente numa bolha gasosa no interior de um líquido.

Estando o sistema em equilíbrio, as forças correspondentes às equações (3.38) e (3.39) devem ser iguais, logo:

$$\Delta P \pi R^2 = 2\pi R\gamma$$

De onde se tira o valor da pressão excedente:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (3.40)$$

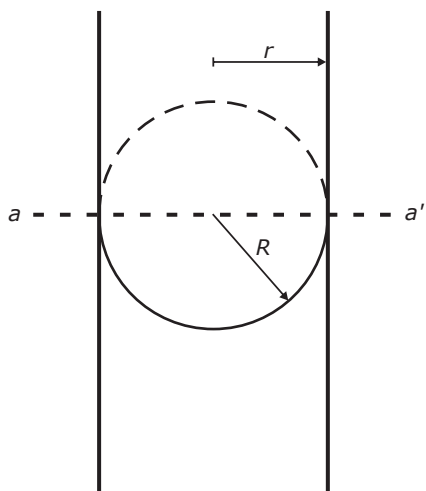
A equação (3.40) é conhecida como equação de Laplace. O resultado obtido se aplica não somente a superfícies esféricas, mas pode ser generalizado para qualquer superfície curva. Em toda a superfície curva haverá um excesso de pressão no lado côncavo, diretamente proporcional à tensão superficial e inversamente proporcional ao raio de curvatura, ou raio reduzido, da superfície.

Assim, em uma superfície cujos raios principais sejam  $R_1$  e  $R_2$ , temos:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.41)$$

### 3.11 – PRESSÃO EXCEDENTE EM MENISCOS ONDE $\theta = 0$

Todo menisco pode ser considerado como resultante do corte de uma bolha por um plano. Se o ângulo de contato,  $\theta$ , for igual a zero, o plano passará pelo centro geométrico da bolha como mostrado na Figura 3.9. A hipotética bolha esférica de raio  $R$ , ao ser seccionada pelo plano  $aa'$ , dá origem a um menisco cujo raio será igual ao raio  $r$ , do tubo, sempre que o ângulo de contato for igual a zero. A diferença de pressão entre a face côncava e a face convexa do menisco é igual à pressão excedente da bolha hipotética que deu origem ao mesmo. No caso de um tubo cilíndrico, a seção resultante do corte de uma bolha para dar origem ao menisco será sempre circular.



**Figura 3.9** – Menisco em um tubo cilíndrico resultante do corte de uma bolha por um plano que passa pelo centro geométrico da mesma.

A forma do menisco em tubos cilíndricos depende do raio do tubo onde o menisco se localiza. Em tubos com raio grande, a forma da bolha que origina o menisco é a correspondente ao sólido gerado pela revolução da elástica de Bernouilli. À medida que o raio vai se tornando menor, a forma da bolha que origina o menisco passa a ser, respectivamente:

catenaroide de revolução, parabolóide de revolução, esfera e elipsoide de revolução. Em qualquer dos casos, é válida a equação (3.40).

No caso de meniscos não-cilíndricos, mas com  $\theta = 0$ , a pressão excedente é dada por:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_{\text{red}}} \right) \quad (3.42)$$

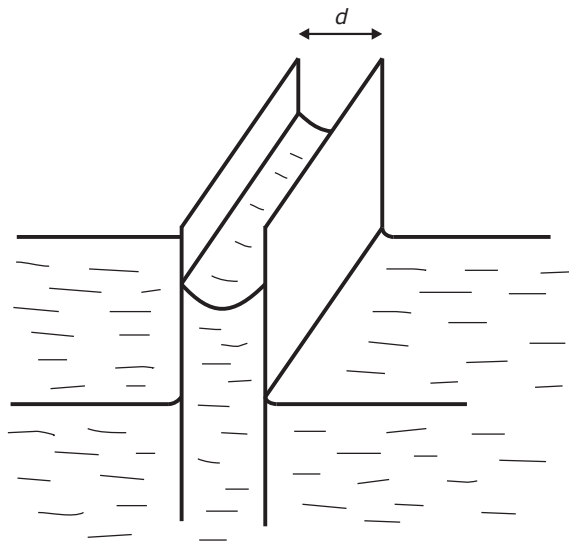
Na equação (3.42),  $R_{\text{red}}$  representa o raio reduzido da superfície do menisco, definido em função dos raios principais por:

$$\frac{1}{R_{\text{red}}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (3.43)$$

A equação (3.42) é uma equação geral que pode ser aplicada a diversos casos de formação de meniscos. Assim, aplicando a equação (3.42) a um tubo cilíndrico onde os raios  $R_1$  e  $R_2$  são iguais, obtém-se:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) = \frac{2\gamma}{R}$$

resultado esse que já havia sido obtido na equação (3.40).



**Figura 3.10** – Ascensão de um líquido entre duas placas paralelas.

Em se tratando de um tubo de seção elíptica, onde os raios principais são  $R_x$  e  $R_y$ , obtém-se:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right) = \gamma \left( \frac{R_x + R_y}{R_x R_y} \right)$$

No caso representado na Figura 3.10, em que um líquido ascende entre lâminas paralelas, podemos considerar o menisco como sendo formado pela seção de uma bolha cilíndrica de comprimento infinito, ou seja, um dos raios será infinito e o outro será igual à metade da distância entre as placas, resultando:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{d/2} + \frac{1}{\infty} \right) = \frac{2\gamma}{d}$$

### 3.12 – PRESSÃO EXCEDENTE EM MENISCOS ONDE $\theta \neq 0$

Os meniscos para os quais  $\theta \neq 0$ , podem também ser considerados como formados a partir de bolhas hipotéticas seccionadas por um plano. A diferença é que, nesse caso, o plano que secciona a bolha não passa pelo seu centro geométrico conforme representado na Figura 3.11.

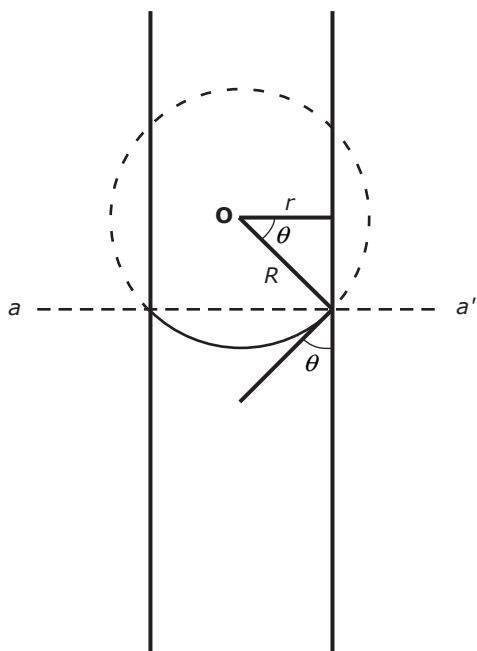


Figura 3.11 – Menisco com  $\theta \neq 0$  formado pelo seccionamento de uma bolha.

Para o cálculo da pressão excedente, deve ser utilizado sempre o raio do menisco, ou da bolha que o originou. No entanto, é mais fácil medir o raio do tubo,  $r$ , onde o menisco se encontra. A Figura 3.11, nos mostra que a relação entre os dois é dada por:

$$r = R \cos \theta$$

Substituindo esse valor na equação (3.40), resulta:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta \quad (3.44)$$

onde  $r$  é o raio do tubo no qual se formou o menisco. Uma equação geral, válida para qualquer situação pode então ser escrita:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_{red}} \right) \cos \theta \quad (3.45)$$

### 3.13 – ASCENSÃO CAPILAR

A ascensão capilar é um fenômeno que decorre da existência da pressão excedente. Quando um tubo capilar é mergulhado em um líquido, este ascende no tubo capilar até uma determinada altura,  $\Delta h$ , denominada ascensão capilar. Isso ocorre porque o raio de curvatura do menisco líquido formado é pequeno e, como consequência, a diferença de pressão entre as duas faces do menisco é apreciável.

Para o cálculo de ascensão capilar, considere-se um líquido que ascende em um capilar de raio  $r$ , até uma altura  $\Delta h$ , correspondente à ascensão capilar (Figura 3.12). Um ponto  $Y$ , localizado logo abaixo da superfície livre do líquido, terá a mesma pressão,  $P$ , que um ponto localizado externamente à superfície do líquido, uma vez que a interface que os separa é plana. Por outro lado, a pressão no ponto  $X$  localizado na mesma altura que o ponto  $Y$ , mas no interior do tubo capilar, é igual à pressão no ponto  $Y$ . Como os dois pontos se localizam na mesma altura no interior do líquido, suas pressões devem ser iguais de acordo com o princípio de Pascal.

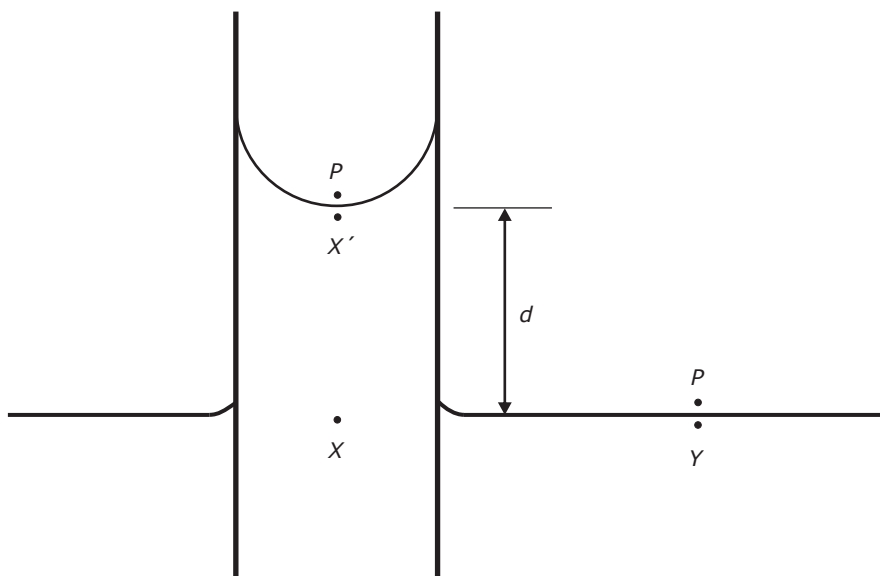


Figura 3.12 – Ascensão capilar de um líquido.

Considerando a pressão hidrostática,  $\Delta h \rho g$ , verifica-se que a pressão no ponto  $X$  é maior que a pressão no ponto  $X'$ , localizado logo abaixo da superfície do menisco. Pode-se então escrever:

$$P_y = P_x = P_{x'} + \Delta h \rho g \quad (3.46)$$

Levando em conta a pressão excedente resultante da curvatura do menisco, e supondo que o ângulo de contato seja igual a zero, pode-se escrever:

$$P_y = P = P_{x'} + \frac{2\gamma}{R} \quad (3.47)$$

Comparando as equações (3.46) e (3.47), obtém-se:

$$\frac{2\gamma}{R} = \Delta h \rho g$$

$$\Delta h = \frac{2\gamma}{\rho g r} \quad (3.48)$$

Se o ângulo de contato,  $\theta$ , for diferente de zero, a equação (3.48) é escrita como:

$$\Delta h = \frac{2\gamma}{\rho g r} \cos \theta \quad (3.49)$$



A equação (3.49) é uma equação geral. Quando  $\theta < 90^\circ$ ,  $\cos\theta > 0$  e ocorre ascensão capilar. Quando  $\theta > 90^\circ$ ,  $\cos\theta < 0$  e, nesse caso, ocorre a chamada depressão capilar. A depressão capilar ocorre, por exemplo, quando um capilar de vidro é mergulhado em mercúrio.

### 3.14 – MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL

A medida da ascensão capilar é o método mais preciso para a determinação da tensão superficial. O método consiste em medir a altura correspondente à ascensão capilar em um capilar de raio conhecido. Para a maioria dos líquidos, em um capilar de vidro, o ângulo de contato,  $\theta$ , é igual a zero, o que permite o emprego da equação aproximada:

$$\gamma = \frac{\Delta h \rho g r}{2} \quad (3.50)$$

Para medidas mais precisas, duas correções devem ser introduzidas na equação (3.50): uma para considerar o volume de líquido que se encontra acima da parte inferior do menisco e outra para levar em consideração a densidade do vapor acima do líquido. A equação resultante tem a forma:

$$\gamma = \frac{\left(\Delta h + \frac{r}{3}\right)(\rho_l - \rho_v)gr}{2} \quad (3.51)$$

#### Exemplo 3.2

Na temperatura de  $25^\circ\text{C}$  o benzeno tem densidade igual a  $0,879\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e apresenta uma ascensão capilar de  $3,35\text{ cm}$  em um capilar de  $0,2\text{ mm}$  de raio. Supondo o ângulo de contato igual a zero, calcular a tensão superficial do benzeno nessa temperatura.

Aplicando a equação (3.50) e substituindo todos os valores em unidades do SI, resulta:

$$\gamma = \frac{\Delta h \rho g r}{2} = \frac{3,35 \times 10^{-2} \times 879 \times 9,81 \times 0,2 \times 10^{-3}}{2} = 28,9\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$$

Outro método utilizado na medida da tensão superficial é o da bolha de pressão máxima. Nesse método, um tubo de pequeno diâmetro é introduzido verticalmente num líquido até uma altura bem determinada. Ar é forçado no interior do tubo para formar uma bolha em sua extremidade e a pressão necessária para que essa bolha se desprenda é medida (Figura 3.13).

Para formar a bolha, de raio  $R$ , na extremidade do tubo é necessário aplicar uma pressão suficiente para vencer a pressão hidrostática e a pressão excedente:

$$P = \Delta h \rho_1 g + \frac{2\gamma}{R} \quad (3.52)$$

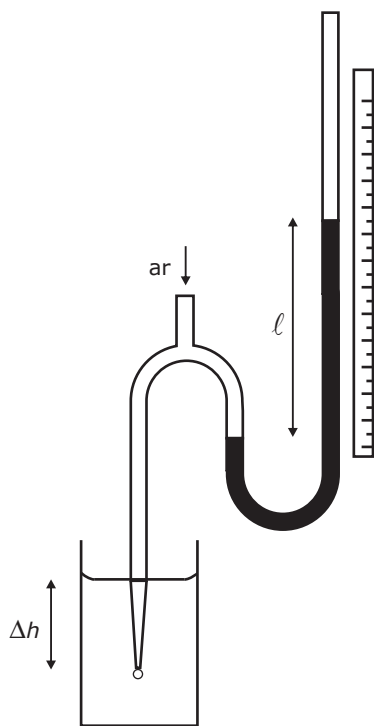
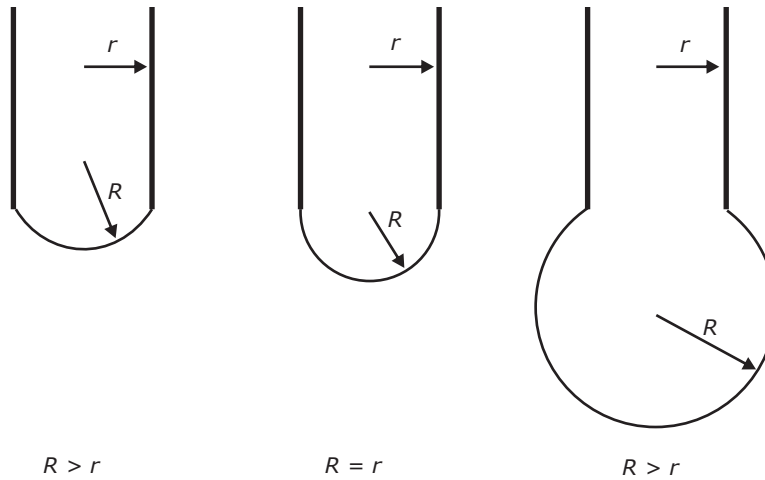


Figura 3.13 – Método da bolha de pressão máxima.

Quando uma bolha se forma na extremidade de um tubo, o raio da mesma é inicialmente grande, mas vai diminuindo até que a bolha tenha raio igual ao do tubo e depois volta a crescer, como mostrado na Figura 3.14. A bolha de raio mínimo é a que possui raio igual ao do tubo. Sendo o raio mínimo, a pressão excedente é máxima e por isso a bolha que possui raio igual ao do tubo é denominada bolha de pressão máxima.



**Figura 3.14** – Formação de uma bolha na extremidade de um tubo.

A bolha de pressão máxima, que se desprende da extremidade do tubo, corresponde a uma pressão dada por:

$$P_{\max} = \Delta h \rho_1 g + \frac{2\gamma}{r} \quad (3.53)$$

A pressão é lida num manômetro diferencial (Figura 3.13) onde é colocado um líquido de densidade  $\rho_2$ . A maior altura,  $\ell$ , lida no manômetro diferencial, corresponde à pressão máxima e pode-se escrever:

$$\Delta h \rho_1 g + \frac{2\gamma}{r} = \ell \rho_2 g$$

e, portanto,

$$\gamma = \frac{rg(\rho_2 \ell - \rho_1 \Delta h)}{2} \quad (3.54)$$

O método tem a vantagem de ser independente do ângulo de contato.

A tensão superficial pode também ser medida determinando o peso de uma gota que se forma lentamente e cai da extremidade de um tubo de ponta polida. O aparelho utilizado na medida é denominado estalagmômetro e está representado na Figura 3.15.

A gota se desprende do tubo quando seu peso for suficiente para vencer a força correspondente à tensão superficial que mantém a gota aderida ao tubo.

$$mg = 2\pi r\gamma \quad (3.55)$$

### Exemplo 3.3

Calcular a massa de uma gota de líquido de densidade igual a  $900 \text{ kg.m}^{-3}$  e tensão superficial igual a  $45 \text{ mN.m}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  que, em um caso ideal, irá se desprender de um capilar de  $0,5 \text{ mm}$  de diâmetro nessa temperatura.

De acordo com a equação (3.55), a massa será

$$m = \frac{2\pi r\gamma}{g} = \frac{2 \times \pi \times 2,5 \times 10^{-3} \times 45 \times 10^{-3}}{9,81} = 7,21 \times 10^{-5} \text{ kg}$$

A equação (3.55) necessita de um fator de correção pelo fato da gota não se desprender totalmente do tubo, e também, porque a força devido à tensão superficial não atua exatamente na vertical como mostrado na Figura 3.16.

$$mg = 2\pi r\gamma\phi \quad (3.56)$$

O fator  $\phi$  é um fator de correção que depende de  $r/\sqrt[3]{v}$ , onde  $v$  é o volume da gota (calculado a partir de  $m$  e  $\rho$ ). Para valores de  $r/\sqrt[3]{v}$  entre  $0,7$  e  $1,0$ ,  $\phi \approx 0,6$ . Esse processo se presta para medidas relativas, pois para dois líquidos diferentes pode-se escrever:

$$m_1 g = 2\pi r\gamma_1\phi_1 \quad \text{e} \quad m_2 g = 2\pi r\gamma_2\phi_2$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1\phi_2}{m_2\phi_1}$$

onde  $m_1$  e  $m_2$  são as massas das gotas dos líquidos que caem do mesmo tubo. Se os volumes das gotas não forem muito diferentes, os fatores de correção serão aproximadamente iguais, isto é,  $\phi_1 \approx \phi_2$ , resultando:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (3.57)$$

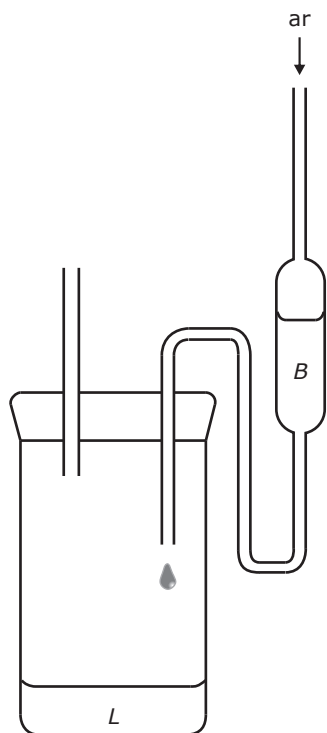


Figura 3.15 – Estalagmômetro.

Para a utilização da equação (3.57), é necessário deixar cair várias gotas de cada um dos líquidos. As gotas devem se formar lentamente numa atmosfera saturada de vapor do próprio líquido para evitar erros devidos à evaporação. Por pesagem, calcula-se a massa média de uma gota. O mesmo procedimento é utilizado para o segundo líquido e conhecida a tensão superficial de um deles é possível determinar a tensão superficial do outro.

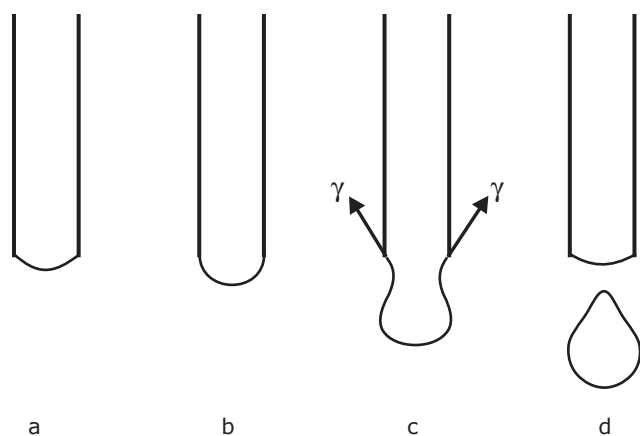


Figura 3.16 – Desprendimento de uma gota da extremidade de um tubo.

O processo de formação e desprendimento de uma gota da extremidade de um tubo é mostrado na Figura 3.16. A gota inicialmente cresce como mostrado em (a) e (b) até atingir um tamanho tal que, devido às forças gravitacionais, surge um estrangulamento como mostrado em (c). Nessa situação as forças correspondentes à tensão superficial não atuam na vertical como seria considerado teoricamente. Quando o peso da gota for suficiente para vencer a tensão superficial, a mesma se desprende do tubo como mostrado em (d). O desprendimento da gota nunca é completo, pois sempre restará no tubo uma certa quantidade de líquido. Esses afastamentos da situação ideal justificam a necessidade de utilização de um fator de correção.

O método do anel ou da balança desenvolveu-se como um instrumento comercial denominado tensiômetro de Du Nouy. No tensiômetro de Du Nouy, um anel de platina-irídio [Figura 3.17a] é suspenso no braço de uma balança e posto horizontalmente em contato com a superfície do líquido cuja tensão superficial se deseja medir [Figura 3.17b].

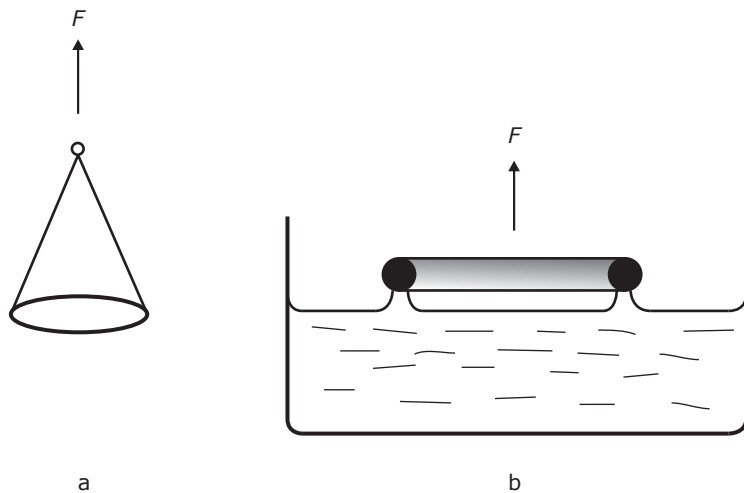


Figura 3.17 – Tensiômetro de Du Nouy.

Mede-se a força necessária para destacar o anel da superfície do líquido. A força necessária para que o anel se desprenda da superfície do líquido é igual à necessária para vencer a tensão superficial, ou seja:

$$F = 4\pi R\gamma$$

e a tensão superficial será dada por:

$$\gamma = \frac{F}{4\pi R} \beta \quad (3.58)$$

Onde  $R$  é o raio médio do anel e o fator de correção  $\beta$  é função de  $R^3/\nu$  e de  $R/r$ , sendo  $\nu$  o volume de líquido sob o anel e  $r$  o raio do fio.

Nos tensiômetros modernos a força é medida por uma balança eletrônica e a aplicação da mesma pode ser controlada automaticamente. Aplica-se uma força crescente até que haja o descolamento do anel da superfície do líquido.

### 3.15 – PRESSÃO DE VAPOR EM SUPERFÍCIES CURVAS

A pressão de vapor de um líquido depende da pressão a que o líquido está sujeito. Um aumento da pressão externa faz com que as moléculas do líquido sejam como que espremidas para fora da fase líquida causando um aumento da pressão de vapor. Considerando o efeito da pressão sobre o potencial químico do líquido, é possível deduzir a equação que fornece a variação da pressão de vapor com a pressão externa.

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\bar{V}_l}{RT} (\dot{P}_2 - \dot{P}_1) \quad (3.59)$$

Na equação (3.59),  $P_2$  é a pressão de vapor de um líquido, cujo volume molar é  $\bar{V}_l$  quando a pressão externa é  $\dot{P}_2$  e  $P_1$  é a pressão de vapor do líquido quando a pressão externa é  $\dot{P}_1$ . Considerando uma gota de líquido, de raio igual a  $R_g$ , sabe-se que a pressão na mesma é igual à pressão externa mais a pressão excedente. Assim, um líquido, quando numa superfície plana, está submetido a uma pressão  $P_l$  e, quando sob forma de gota, está submetido a uma pressão  $P_g = P + \Delta P$ . Aplicando a equação (3.59), podemos escrever, nesse caso:

$$\ln\left(\frac{P_g}{P_l}\right) = \frac{\bar{V}_l}{RT} (P + \Delta P - P) \quad (3.60)$$

Substituindo, na equação (3.60),  $\bar{V}_l = \bar{M}/\rho$  e  $\Delta P = 2\gamma/R$ , temos:

$$\ln\left(\frac{P_g}{P_l}\right) = \frac{\bar{M}}{\rho RT} \frac{2\gamma}{R_g} \quad (3.61)$$

A equação (3.61) permite concluir que  $P_g > P_l$ , ou seja, a pressão de vapor de um líquido sob forma de gota é maior que a pressão de vapor do mesmo líquido em uma superfície plana. A influência da curvatura só é apreciável quando o raio das gotas é muito pequeno, como pode ser verificado na Tabela 3.1, em que a relação  $P_g/P_l$ , para a água a 20 °C é fornecida para diversos valores de  $R_g$ .

**TABELA 3.1 – RELAÇÃO ENTRE AS PRESSÕES DE VAPOR DA ÁGUA SOB FORMA DE GOTAS E EM SUPERFÍCIE PLANA, NA TEMPERATURA DE 20 °C.**

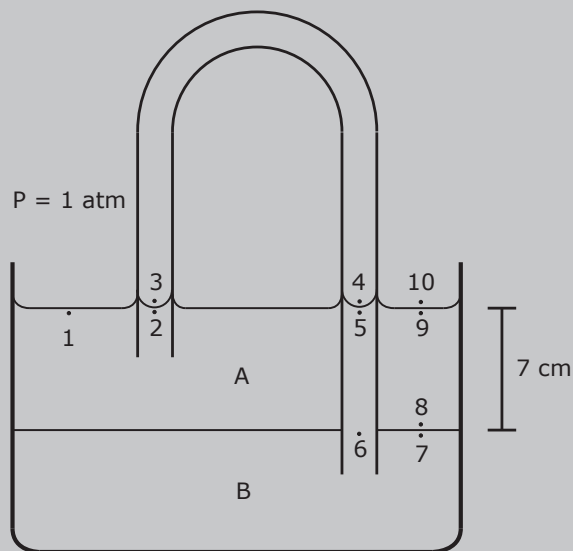
$R_g(m)$	$P_g/P_l$
$10^{-6}$	1,001
$10^{-7}$	1,011
$10^{-8}$	1,114
$10^{-9}$	2,950

A Tabela 3.1 mostra que a pressão de vapor não começa a crescer de forma apreciável a não ser quando o raio das gotas é muito pequeno. Note-se que um raio de  $10^{-9}$  m equivale a uma gota de água cujo diâmetro é da ordem de 5 moléculas de água.

A influência da curvatura sobre a pressão de vapor é verificada também em sólidos e isso explica porque o ponto de fusão de pequenos cristais é inferior ao ponto de fusão do sólido em pedaços maiores.

### Exemplo 3.4

Na figura 3.18 está representado um sistema constituído por dois líquidos imiscíveis, *A* e *B*, na temperatura de 25 °C. Um capilar curvo de  $1 \times 10^{-4}$  m de raio foi mergulhado no sistema. Calcule a tensão superficial do líquido *B* sabendo que a densidade do mesmo a 25 °C é  $1500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . A densidade do líquido *A*, na temperatura de 25 °C, é igual a  $1200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e sua tensão superficial é igual a  $64 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .



**Figura 3.18** – Capilar curvo imerso em líquidos imiscíveis.



A pressão no ponto 1, localizado logo abaixo da superfície livre do líquido é igual à pressão atmosférica, ou seja

$$P_1 = P_{atm}$$

A pressão no ponto 2, situado no interior do capilar e na mesma altura do ponto 1 é igual à pressão no ponto 1, de acordo com o princípio de Pascal.

$$P_2 = P_1 = P_{atm}$$

A pressão no ponto 3 será maior que a pressão no ponto 2, pois esse último se encontra no lado côncavo de uma superfície de separação curva. A diferença de pressão entre os dois pontos é igual à pressão excedente e se pode escrever

$$P_3 = P_2 + \frac{2\gamma_A}{r} = P_{atm} + \frac{2\gamma_A}{r}$$

A pressão no ponto 4 será igual à pressão no ponto 3, uma vez que se tratam de dois pontos no interior de uma fase gasosa.

$$P_4 = P_{atm} + \frac{2\gamma_A}{r}$$

A pressão no ponto 5 será igual à pressão no ponto 4 menos a pressão excedente correspondente ao menisco formado agora pelo líquido B. Portanto,

$$P_5 = P_{atm} + \frac{2\gamma_A}{r} - \frac{2\gamma_B}{r}$$

A pressão no ponto 6, que se encontra numa certa altura  $h$  abaixo do ponto 5, será igual à anterior mais a pressão hidrostática correspondente à coluna líquida, ou seja

$$P_6 = P_{atm} + \frac{2\gamma_A}{r} - \frac{2\gamma_B}{r} + h\rho_B g$$

A pressão no ponto 6 será igual à pressão no ponto 7 situado no líquido B e na mesma altura do ponto 6. Por sua vez, a pressão no ponto 7 será igual à pressão no ponto oito, uma vez que os mesmos se encontram separados por uma interface plana. Podemos então escrever

$$P_8 = P_{atm} + \frac{2\gamma_A}{r} - \frac{2\gamma_B}{r} + h\rho_B g$$

A pressão no ponto 9 será igual à pressão no ponto 8 menos a pressão hidrostática correspondente à coluna do líquido *A*. A pressão no ponto 10, por sua vez, é igual à pressão no ponto 9 e, é também, igual à pressão atmosférica, o que permite escrever

$$P_9 = P_{10} = P_{atm} = P_{atm} + \frac{2\gamma_A}{r} - \frac{2\gamma_B}{r} + h\rho_B g - h\rho_A g$$

Resulta então, para a tensão superficial de *B*

$$\gamma_B = \gamma_A + \frac{hgr}{2} (\rho_B - \rho_A)$$

Substituindo

$$\gamma_B = 64 \times 10^{-3} + \frac{7 \times 10^{-2} \times 9,81 \times 1 \times 10^{-4}}{2} \times (1.500 - 1.200) = 74,3 \text{ mN.m}^{-1}$$

### 3.16 – VARIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A TEMPERATURA

A tensão superficial tem sua origem nas forças de van der Waals, que se tornam menos intensas com o aumento da temperatura. Como consequência, a tensão superficial deve diminuir de intensidade com o aumento da temperatura, o que é verificado experimentalmente. Alguns metais fundidos, como Cd, Fe e Cu constituem exceções difíceis de serem explicadas.

A tensão superficial diminui progressivamente com o aumento da temperatura, tornando-se igual a zero na temperatura crítica, quando desaparece a interface líquido-vapor.

A primeira equação relacionando a tensão superficial com a temperatura foi proposta por Eötvös e dela, praticamente, surgiram as demais equações. Pode-se chegar à equação de Eötvös por um método indutivo.

Considerando um gás ideal, o coeficiente de variação da energia de volume,  $(P\bar{V})$ , com a temperatura é constante.

$$\frac{d(P\bar{V})}{dT} = R = \text{constante}$$

Analogamente, para os líquidos, o coeficiente de variação da energia de superfície,  $(\gamma\bar{\sigma})$ , com a temperatura deve ser constante.

$$-\frac{d(\gamma\bar{\sigma})}{dT} = \text{constante} \quad (3.62)$$

Na equação (3.62),  $\bar{\sigma}$  representa a área ocupada por um mol. A energia de superfície é o análogo à energia de volume. A energia de volume é o produto da pressão pelo volume ocupado por um mol. A energia de superfície é o produto da tensão superficial pela área ocupada por um mol. O sinal negativo é utilizado uma vez que a energia de superfície diminui com a temperatura, ao contrário da energia de volume que aumenta com a temperatura.

Considerando que a superfície é proporcional ao volume elevado ao expoente 2/3 e que o volume pode ser substituído pela relação entre a massa e a densidade, temos:

$$\bar{\sigma} \propto \bar{V}^{2/3} \propto \left( \frac{\bar{M}}{\rho} \right)^{2/3}$$

Utilizando essa relação, a equação (3.62) pode ser escrita como:

$$-\frac{d \left[ \gamma \left( \frac{\bar{M}}{\rho} \right)^{2/3} \right]}{dT} = K \quad (3.63)$$

Da integração da equação (3.63), resulta:

$$\gamma \left( \frac{\bar{M}}{\rho} \right)^{2/3} = -KT + C$$

A constante de integração,  $C$ , pode ser determinada através da condição de contorno:  $\gamma=0$  para  $T=T_c$ , resultando  $C=KT_c$ , o que substituído na equação (3.63) fornece:

$$\gamma \left( \frac{\bar{M}}{\rho} \right)^{2/3} = K(T_c - T) \quad (3.64)$$

A equação (3.64) é conhecida como equação de Eötvös. A constante  $K$ , que aparece nessa equação vale  $2,1 \times 10^{-7}$ , em unidades do SI, para a maioria dos líquidos não associados ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , éter etc.). Para líquidos associados ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  etc.) a constante  $K$ , apresenta um valor menor que  $2,1 \times 10^{-7}$  e varia com a temperatura.

Uma correção na equação de Eötvös foi proposta por Ramsay e Shields, que observaram experimentalmente que o menisco do líquido desaparece a uma temperatura  $6^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura crítica. A equação corrigida passou a ser conhecida como equação de Ramsay-Shields e tem a forma:

$$\gamma \left( \frac{\bar{M}}{\rho} \right)^{2/3} = K(T_c - T - 6) \quad (3.65)$$

As equações (3.64) e (3.65) fornecem bons resultados quando utilizadas para temperaturas afastadas da temperatura crítica e se aplicam a moléculas relativamente simples e de forma aproximadamente esférica.

Outra equação proposta para dar conta da variação da tensão superficial com a temperatura é a equação da Katayama, na qual se faz uma correção subtraindo da densidade do líquido a densidade do vapor que se encontra sobre ele:

$$\gamma \left( \frac{\bar{M}}{\rho_l - \rho_v} \right)^{2/3} = K' (T_c - T) \quad (3.66)$$

A equação de Katayama fornece bons resultados e pode ser aplicada próximo à temperatura crítica.

Uma equação que se aplica a um grande número de compostos orgânicos foi proposta por van der Waals, e pode ser escrita como:

$$\gamma = \gamma_0 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^n \quad (3.67)$$

Nessa equação,  $\gamma_0$  é função das constantes críticas do líquido e  $n$  é uma constante universal que vale, aproximadamente 1,2.

### Exemplo 3.5

Calcular a relação entre a ascensão capilar do benzeno a 20 °C e a 40 °C sabendo que a densidade do benzeno nessas temperaturas é igual a 0,879 g.cm<sup>-3</sup> e 0,857 g.cm<sup>-3</sup> respectivamente. A temperatura crítica do benzeno é igual a 561,6 K.

A ascensão capilar do benzeno a 20 °C e a 40 °C será dada por

$$h_{20} = \frac{2\gamma_{20}}{\rho_{20} gr} \quad h_{40} = \frac{2\gamma_{40}}{\rho_{40} gr}$$

Das relações anteriores obtém-se

$$\frac{h_{20}}{h_{40}} = \frac{\gamma_{20} \rho_{40}}{\gamma_{40} \rho_{20}}$$

Aplicando a equação de Eötvös para as duas temperaturas, resulta

$$\gamma_{20} \left( \frac{\bar{M}}{\rho_{20}} \right)^{2/3} = K (T_c - T_1) \quad \gamma_{40} \left( \frac{\bar{M}}{\rho_{40}} \right)^{2/3} = K (T_c - T_2)$$

Dividindo uma equação pela outra

$$\frac{\gamma_{20}}{\gamma_{40}} = \left(\frac{\rho_{20}}{\rho_{40}}\right)^{2/3} \frac{T_c - T_1}{T_c - T_2} = \left(\frac{0,879}{0,857}\right)^{2/3} \frac{561,6 - 293}{561,6 - 313} = 1,0989$$

Portanto

$$\frac{h_{20}}{h_{40}} = \frac{0,857}{0,879} \times 1,0989 = 1,0714$$

### 3.17 – TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES

Quando a tensão superficial de dois líquidos puros não é muito diferente e os líquidos não formam um composto, a tensão superficial das soluções formadas com os mesmos é, aproximadamente, uma função linear da composição da mistura. Quando as tensões superficiais dos líquidos que formam uma mistura forem muito diferentes, o comportamento deixa de ser linear.

O efeito de substâncias dissolvidas sobre a tensão superficial de solventes pode ser de três tipos distintos conforme representado na Figura 3.19.

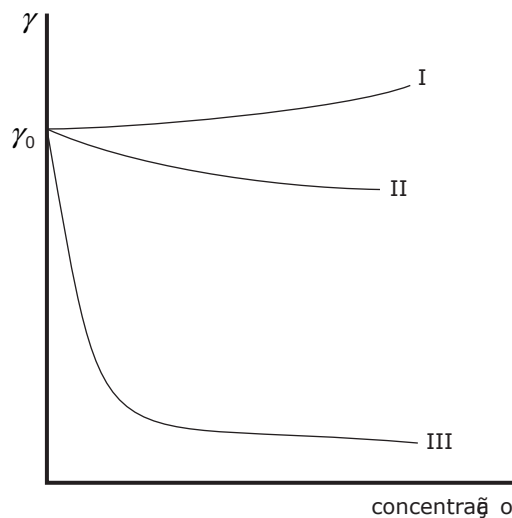


Figura 3.19 – Efeito de substâncias dissolvidas sobre a tensão superficial de solventes.

O comportamento do tipo I corresponde a solutos que adicionados a um solvente provocam um pequeno aumento da tensão superficial. Este tipo de comportamento é apresentado pela maioria das substâncias inorgânicas, especialmente eletrólitos fortes, e por umas poucas substâncias orgânicas (ex: sacarose).

O comportamento do tipo II é característico de solutos que adicionados a um solvente causam uma pequena diminuição da tensão superficial. Este comportamento é típico da maioria das substâncias orgânicas e umas poucas inorgânicas, especialmente eletrólitos fracos.

O comportamento do tipo III é apresentado por solutos que têm a propriedade de causar uma acentuada diminuição da tensão superficial mesmo em pequenas concentrações. Tais substâncias são denominadas tensoativas e incluem sabões, ácidos sulfônicos, sulfonatos, álcoois alifáticos com cadeias de mais de quatro carbonos etc. Essas substâncias têm como característica o fato de se concentrarem na superfície da solução causando um efeito pronunciado sobre a tensão superficial.

Como exemplo, uma solução aquosa de oleato de sódio com concentração igual a  $0,0035 \text{ mol.L}^{-1}$  apresenta uma tensão superficial de  $30 \text{ mN.m}^{-1}$  enquanto a água pura possui tensão superficial igual a  $72 \text{ mN.m}^{-1}$ .

Os surfactantes, em especial os aniônicos, são utilizados como agentes umectantes, isto é, substâncias que facilitam o molhamento de um sólido por um líquido. Em várias aplicações práticas a superfície a ser molhada se apresenta engordurada impedindo um molhamento adequado. Por essa razão, umectantes são utilizados em banheiros para animais, na pulverização agrícola de pesticidas e na indústria têxtil. O agente umectante deve ser capaz de promover um abaixamento da tensão interfacial sólido-líquido além de abaixar a superficial do líquido. Moléculas surfactantes de formato irregular, como o di-n-octil-sulfosuccinato, são ótimos agentes umectantes pelo fato da formação de agregados não ser favorecida por razões estéricas. Isso permite uma grande concentração de moléculas surfactantes não-associadas causando um apreciável abaixamento de  $\gamma_{LG}$  e  $\gamma_{SL}$ . Os surfactantes não-iônicos também se constituem em bons agentes umectantes.

Existem situações em que o não-molhamento se torna interessante e se procura fazer com que o ângulo de contato seja o maior possível. É o caso dos tecidos que são preparados para serem repelentes à água. Tecidos repelentes à água são obtidos pelo tratamento do tecido com um surfactante catiônico de cadeia longa como o cloreto de estearamidometilpiridina. Essa substância promove uma ação capilar negativa impedindo a penetração da água através do tecido.

### 3.18 – REMOÇÃO DE SUJEIRA

A remoção de sujeira sólida pode ser explicada em termos de variação das tensões interfaciais envolvidas. Vamos considerar uma partícula de sujeira sólida, em suspensão aquosa, aderida a uma superfície sólida como mostrado na Figura 3.20. Nesse sistema estão envolvidas as seguintes tensões interfaciais:  $\gamma_{SD}$  = tensão interfacial sujeira-sólido;  $\gamma_{DA}$  = tensão interfacial sujeira-água e  $\gamma_{SA}$  = tensão interfacial sólido-água. Quando a sujeira se desprende

do sólido é criada uma interface sujeira-água, uma interface sólido-água e desaparece a interface sólido-sujeira. O trabalho de adesão entre a sujeira e o sólido será obtido por

$$\omega_{DS} = \gamma_{DA} + \gamma_{SA} - \gamma_{SD}$$

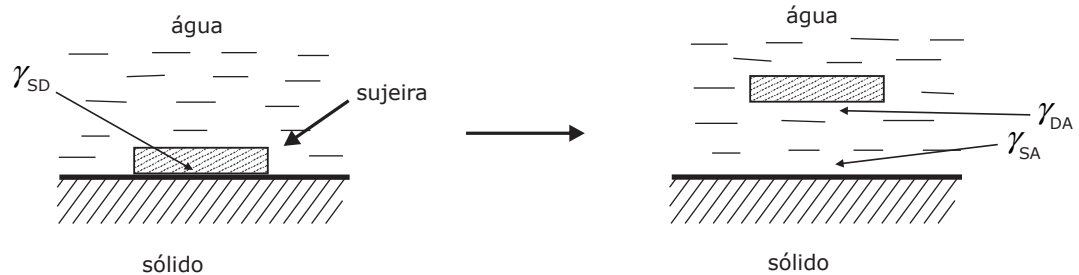


Figura 3.20 – Remoção de sujeira de uma superfície sólida.

A ação de um detergente é promover a remoção da sujeira pela diminuição do trabalho de adesão sujeira-sólido, o que se consegue pela abaixamento das tensões interfaciais sujeira-água e sólido-água.

Se a sujeira, ao invés de sólida, for constituída por óleo ou gordura, sua remoção pode ser considerada em termos de ângulo de contato. A adição de detergente propicia a diminuição do ângulo de contato sólido-óleo-água. Se o ângulo de contato for diminuído até  $0^\circ$ , o óleo se desprenderá espontaneamente da superfície sólida. Se a diminuição do ângulo de contato for tal que o valor do mesmo seja  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , o óleo poderá ser removido por meios mecânicos. Se, no entanto, o valor do ângulo de contato, após a ação do detergente, for  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ , apenas parte do óleo poderá ser removido por meios mecânicos ficando um resíduo na superfície sólida. Para conseguir a remoção desse resíduo, deve-se lançar mão de um mecanismo diferente, que consiste em aumentar a temperatura promovendo a solubilização da sujeira. O aumento de temperatura tem um efeito apreciável na detergência até a temperatura de  $45^\circ\text{C}$ , temperatura em que a maioria das gorduras funde. Acima de  $45^\circ\text{C}$  e até a temperatura de ebulição não se observa um aumento considerável na capacidade de remoção de sujeira.

Os melhores detergentes são aqueles surfactantes que se adsorvem na interface entre a sujeira e o sólido e não na interface água-ar. Por essa razão, adsorção na superfície com abaixamento da tensão superficial e formação de espuma não é indicativo de um bom poder de lavagem.

### 3.19 – PROBLEMAS PROPOSTOS

3.1) A tensão interfacial entre o  $\text{CCl}_4$  e a  $\text{H}_2\text{O}$  é de  $45 \text{ mN.m}^{-1}$ . Se a tensão superficial do  $\text{CCl}_4$  é de  $26,95 \text{ mN.m}^{-1}$  e a da água  $72,75 \text{ mN.m}^{-1}$ , avalie o ângulo de contato entre a água e o tetracloreto de carbono quando uma gota de água é colocada sobre uma superfície de  $\text{CCl}_4$ .

3.2) A tensão superficial da água a 1 atm e a várias temperaturas é fornecida na Tabela 3.2.

**TABELA 3.2 – TENSÃO SUPERFICIAL DA ÁGUA A DIVERSAS TEMPERATURAS**

Temperatura (°C)	Tensão Superficial ( $\text{mN.m}^{-1}$ )
20	72,75
22	72,74
25	71,97
28	71,50
30	71,18

Calcular:

a) A entalpia de superfície da água a  $25^\circ\text{C}$ .

b) A quantidade de calor desprendida quando 10 g de uma substância sólida, finamente dividida (área específica  $2.000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), e tendo a sua superfície coberta por uma delgada camada de água, é completamente mergulhada em água a  $25^\circ\text{C}$ .

3.3) Supondo um ângulo de contato de  $180^\circ$  entre a água e a superfície de uma agulha de aço recoberta de silicone, calcule qual deve ser o raio máximo da agulha para que a mesma flutue. ( $\text{mN.m}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{aço}} = 7800 \text{ kg.m}^{-3}$ ).

3.4) Que pressão deve reinar no interior de um tubo capilar de raio igual a 0,01 cm a fim de que não ocorra abaixamento capilar quando uma das extremidades do tubo é mergulhada em mercúrio? ( $\theta = 180^\circ$ ;  $\rho_{\text{Hg}} = 13500 \text{ kg.m}^{-3}$ ;  $\gamma_{\text{Hg}} = 484 \text{ mN.m}^{-1}$ )

3.5) Qual deve ser a pressão no interior de uma bolha de sabão (espessura do filme desprezível), exposta ao ambiente, se a mesma possui um diâmetro de 1,00 cm? A tensão superficial do líquido é de  $50 \text{ mN.m}^{-1}$ .

3.6) Utilizando dois capilares diferentes verificou-se que, mergulhando um em acetona e outro em benzeno, a ascensão capilar ocorria até a mesma altura em ambos. Estabeleça a relação entre os diâmetros dos dois capilares sabendo que:

$$\begin{array}{ll} \gamma_{\text{benz}} = 30 \text{ mN.m}^{-1} & \gamma_{\text{acet}} = 23 \text{ mN.m}^{-1} \\ \rho_{\text{benz}} = 880 \text{ kg.m}^{-3} & \rho_{\text{acet}} = 790 \text{ kg.m}^{-3} \end{array}$$



3.7) Calcule a pressão gasosa no interior de um bolha esférica de água, de parede extremamente delgada, com um raio interno igual a  $1 \times 10^{-5}$  m, submetida externamente à pressão atmosférica (1,013 bar) sabendo que a tensão superficial da água é de  $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

3.8) Quando água a  $20^\circ\text{C}$  é colocada em um tubo capilar em forma de  $U$ , de raio interno aproximadamente igual a  $0,40$  mm, a diferença de nível entre os dois ramos é de  $1,00$  mm. Qual é, aproximadamente, a diferença de raio entre os dois ramos do tubo em  $U$ ? A tensão superficial da água é de  $72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , a sua densidade é igual a  $1.000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e o ângulo de contato pode ser considerado igual a zero.

3.9) Se os únicos núcleos de ebulição presentes na água líquida, justamente abaixo do seu ponto de ebulição, fossem bolhas de ar com diâmetro de  $0,1 \mu$ , até que temperatura poderia a água ser superaquecida, sob pressão atmosférica, antes que a ebulição se processe? A tensão superficial da água a  $373 \text{ K}$  é de  $59 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  e a sua densidade nessa temperatura é de  $958 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . O calor de vaporização da água é de  $40,5 \text{ kJ/mol}$ .

3.10) Na situação representada na Figura 3.21 o líquido é mercúrio, cuja densidade é de  $13500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e cuja tensão superficial é de  $476 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . A bolha  $B$  de paredes muito delgadas é formada por uma solução de densidade  $1150 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e tensão superficial igual a  $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Admitindo que o sistema se encontre na temperatura de  $27^\circ\text{C}$ , calcule o valor do produto (altura  $h$ ) x (raio do capilar) para que o raio da bolha seja exatamente igual ao dobro do raio do capilar.

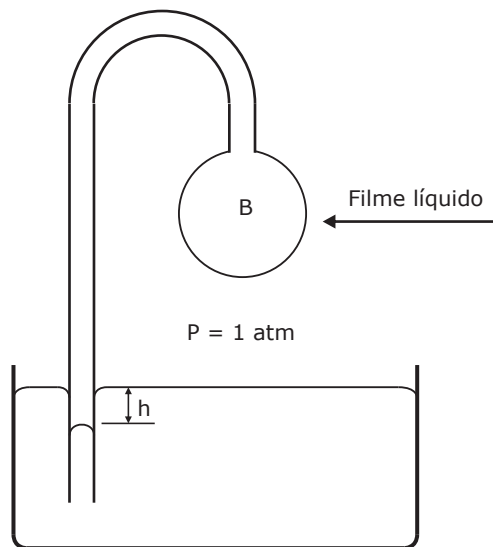


Figura 3.21 – Capilar curvo com bolha na extremidade, imerso em mercúrio.

3.11) O aparelho representado na Figura 3.22 possui um líquido de densidade  $1000 \text{ kg.m}^{-3}$  e tensão superficial de  $70 \text{ mN.m}^{-1}$  na temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . O raio dos capilares é  $r_1 = 0,1 \text{ mm}$  e  $r_2 = 0,5 \text{ mm}$ . Calcule a pressão reinante no bulbo B para que o nível do líquido nos dois capilares coincida quando o ramo A está exposto à pressão de  $1,013 \text{ bar}$ .

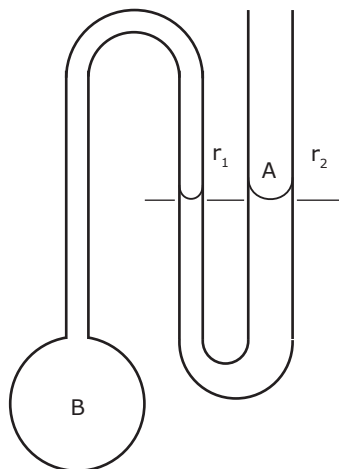


Figura 3.22 – Bulbo de vidro acoplado a capilar curvo.

3.12) Dois capilares de vidro com raios iguais a  $0,1 \text{ mm}$  e  $0,2 \text{ mm}$ , respectivamente, são mergulhados em mercúrio. A tensão superficial do mercúrio é igual a  $476 \text{ mN.m}^{-1}$  e sua densidade é igual a  $13500 \text{ kg.m}^{-3}$ . Calcular a diferença de altura entre os meniscos nos dois capilares sabendo que a pressão atmosférica é igual a  $1,013 \text{ bar}$ .

3.13) A curiosa situação representada na Figura 3.23 foi obtida usando mercúrio dentro de um capilar de raio igual a  $0,05 \text{ cm}$ . Calcule qual deve ser a altura  $h$  para que o menisco em A situe-se no mesmo nível do líquido fora do capilar. Calcule também as pressões em B e C. Informações adicionais:  $\theta = 180^\circ$ ;  $t = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ ;  $\rho_{\text{Hg}} = 13500 \text{ kg.m}^{-3}$ ;  $\gamma_{\text{Hg}} = 476 \text{ mN.m}^{-1}$ ;  $P_{\text{atm}} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ .

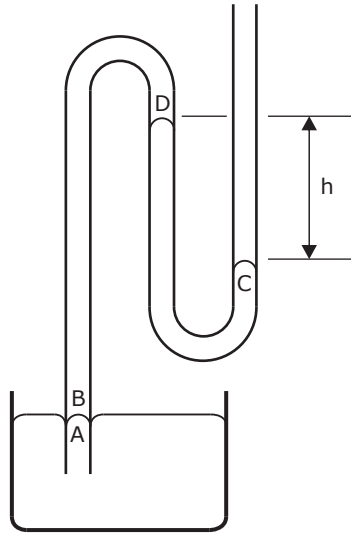


Figura 3.23 – Capilar em forma de manômetro, imerso em mercúrio.

3.14) Um tubo capilar, com o formato indicado na Figura 3.24, é mergulhado em um líquido. Na extremidade aberta do tubo é adicionado líquido suficiente para que não haja ascensão capilar no ramo do mesmo mergulhado no líquido. Determine o valor da pressão nos pontos  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$  e  $P_5$ . A tensão superficial do líquido é de  $25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  e sua densidade é igual a  $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . O raio do capilar é de  $0,50 \text{ mm}$  e a pressão atmosférica é de  $1,013 \text{ bar}$ .

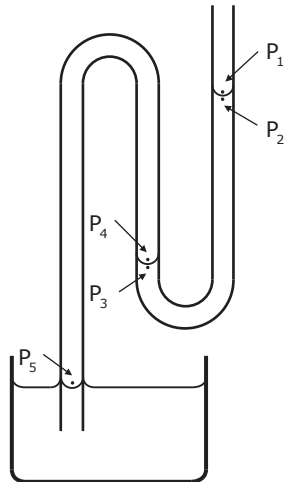


Figura 3.24 – Capilar em forma de manômetro, imerso num líquido.

**3.15)** Duas lâminas de vidro, paralelas, afastadas de 0,1 cm, são mergulhadas em um líquido de densidade  $1.100 \text{ kg.m}^{-3}$ , sendo o ângulo de contato entre as paredes do vidro e o menisco líquido igual a zero. Se a ascensão capilar observada for de 1,30 cm, qual será a tensão superficial do líquido? Considere as lâminas como tendo um comprimento muito grande.

**3.16)** Dois tubos capilares, um fechado em sua extremidade superior e outro aberto, são mergulhados em um líquido conforme mostrado na Figura 3.25. Calcule a pressão gasosa que deve reinar na câmara A para que o líquido ascenda até a mesma altura em ambos os capilares. Considere todos os ângulos de contato iguais a zero.

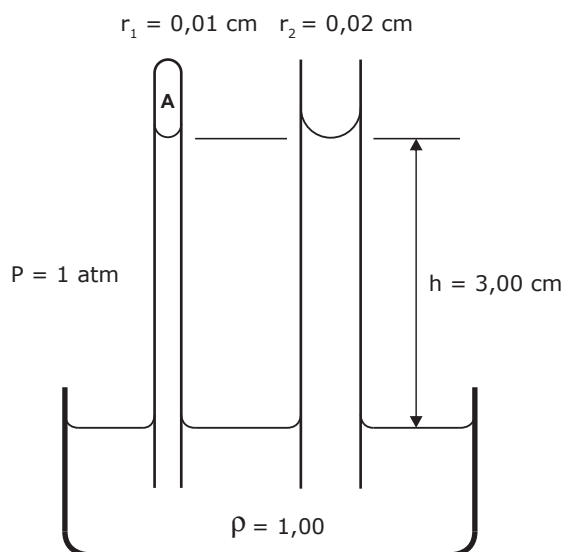


Figura 3.25 – Capilar fechado e capilar aberto.

**3.17)** Qual será o valor da pressão de vapor da água, no interior de uma bolha esférica, com raio igual a  $1 \times 10^{-6} \text{ mm}$ , na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ ? Na temperatura de  $25^\circ\text{C}$  a pressão de vapor da água é de  $23,76 \text{ mmHg}$ , a sua tensão superficial é de  $71,97 \text{ mN.m}^{-1}$  e a densidade é de  $997 \text{ kg.m}^{-3}$ .

**3.18)** A partir dos dados da Tabela 3.3, estime a tensão superficial do líquido a que se referem, na temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , sabendo que a massa molar do líquido é de  $115 \text{ g.mol}^{-1}$ .

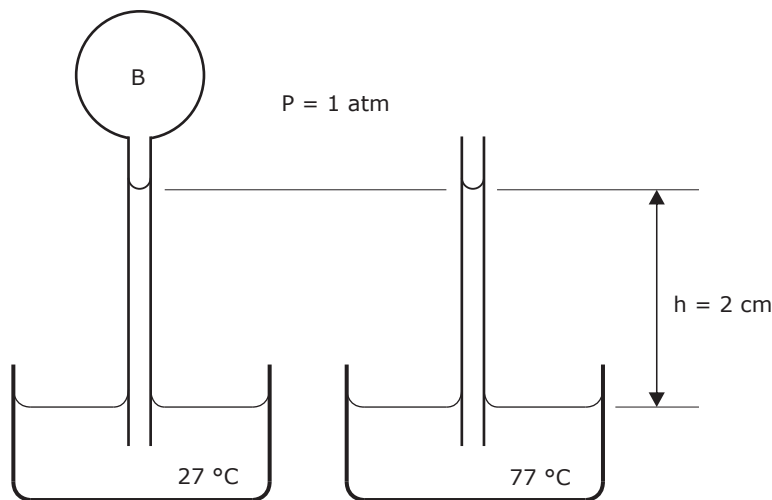
**TABELA 3.3 – DENSIDADE E TENSÃO SUPERFICIAL PARA TRÊS DIFERENTES TEMPERATURAS**

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	15	20	30
Densidade ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	1500	1490	1470
T. Superficial ( $\text{mN.m}^{-1}$ )	27,5	27,2	?

**3.19)** Qual deve ser o raio mínimo das gotículas de água para que a pressão de vapor na superfície das mesmas não exceda em mais de 1 % o valor da pressão de vapor da água a 25 °C? A tensão superficial da água é de 71,97 mN.m<sup>-1</sup> e a densidade é de 997 kg.m<sup>-3</sup>.

**3.20)** Um tubo capilar mergulha em um líquido com as seguintes características: a densidade a 25 °C é 900 kg.m<sup>-3</sup> e a 125 °C é 800 kg.m<sup>-3</sup>; a tensão superficial a 25 °C é de 12 mN.m<sup>-1</sup> e a massa molar é 20 g.mol<sup>-1</sup>; a temperatura crítica é de 225 °C. Na temperatura de 25 °C, o líquido ascende até uma altura  $h$  no interior do capilar. Aquecendo o líquido e o capilar até 125 °C verifica-se que a ascensão ocorre apenas até  $\frac{1}{2}$  de  $h$ . Determine a relação entre o raio do capilar a 125 °C e a 25 °C.

**3.21)** A situação representada na Figura 3.26 foi obtida usando dois capilares de mesmo raio confeccionados com material cujo coeficiente de dilatação é desprezível. Os dois capilares mergulham em recipientes diferentes contendo um líquido a diferentes temperaturas conforme indicado. O líquido possui densidade igual a 1.100 kg.m<sup>-3</sup> na temperatura de 27 °C e 900 kg.m<sup>-3</sup> a 77 °C e sua temperatura crítica é de 330 °C. Calcule a pressão no interior do bulbo  $B$ , sabendo que a pressão externa é de 1,013 bar.



**Figura 3.26** – Ascensão capilar em diferentes temperaturas.

**3.22)** O benzeno é um líquido normal, cuja temperatura padrão de ebulição é de 80,1 °C. Na temperatura de 20 °C a densidade do benzeno é de 880 kg.m<sup>-3</sup>. Estime a tensão superficial do benzeno nesta temperatura.

**3.23)** Um líquido ascende a uma certa altura  $h$  em um capilar de raio igual a 0,01 cm, na temperatura de 27 °C. Devido a uma compensação de efeitos, o líquido ascende à metade dessa altura a uma temperatura de 127 °C, quando o raio do capilar dilata até o valor de 0,012 cm. A densidade do líquido a 27 °C é de 800 kg.m<sup>-3</sup> e na temperatura de 127 °C é

de  $400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Avalie a temperatura crítica do líquido admitindo que o ângulo de contato seja zero.

**3.24)** Na temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , um líquido ascende a  $5,00 \text{ cm}$  em um capilar e sua densidade é de  $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . A que altura ascenderá esse líquido, no mesmo capilar, na temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , quando sua densidade é de  $700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Considere que o capilar não sofra dilatação térmica e que a temperatura crítica do líquido seja de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**3.25)** A densidade de um líquido é dada pela expressão  $\rho = 800 - t$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), sendo  $t$  a temperatura em graus Celsius, válida no intervalo de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se a temperatura crítica é de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , calcule a temperatura em que a tensão superficial é igual à metade daquela a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## RESPOSTAS

**3.1)**  $104,4^\circ$

**3.2)**  $0,1226 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ;  $2,45 \times 10^3 \text{ J}$

**3.3)**  $7,63 \times 10^{-4} \text{ m}$

**3.4)**  $9,162 \times 10^4 \text{ Pa}$

**3.5)**  $1,301 \times 10^5 \text{ Pa}$

**3.6)**  $1,171$

**3.7)**  $1,157 \text{ bar}$

**3.8)**  $1,05 \times 10^{-5} \text{ m}$

**3.9)**  $494 \text{ K}$

**3.10)**  $7,49 \times 10^{-6} \text{ m}^2$

**3.11)**  $1,024 \text{ bar}$

**3.12)**  $0,0359 \text{ m}$ .

**3.13)**  $1,439 \times 10^{-2} \text{ m}$

**3.14)**  $P_1 = 1,013 \text{ bar}$ ;  $P_2 = 1,012 \text{ bar}$ ;  $P_3 = 1,013 \text{ bar}$ ;  $P_4 = 1,014 \text{ bar}$ ;  $P_5 = 1,014 \text{ bar}$

**3.15)**  $70,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$

**3.16)**  $1,016 \text{ bar}$

**3.17)**  $8,32 \text{ mmHg}$

**3.18)**  $26,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$

**3.19)**  $1,054 \times 10^{-7} \text{ m}$

**3.20)**  $1,03$

- 3.21) 1,0133 bar  
3.22) 30,6 mN.m<sup>-1</sup>  
3.23) 491 K  
3.24) 4,1 x 10<sup>-2</sup> m  
3.25) 338,17 °C

## 4. Adsorção

As forças intermoleculares na superfície de sólidos e líquidos se encontram em estado de não-saturação. Como consequência, a superfície de líquidos e sólidos tende a atrair e reter gases ou substâncias dissolvidas.

Adsorção é o nome que se dá ao fenômeno pelo qual resulta uma maior concentração na superfície de um líquido ou de um sólido que no interior do mesmo. Adsorção é, pois, a concentração excedente de uma substância na superfície de uma fase.

É necessário fazer uma distinção entre os termos adsorção (excesso de concentração superficial) e absorção (penetração mais ou menos uniforme). A adsorção é um fenômeno de superfície e, como tal, depende desta última. Já a absorção ocorre de forma diferente e não tem relação com a superfície. Nem sempre é fácil distinguir entre adsorção e absorção e, nos casos duvidosos, pode-se usar o termo genérico sorção.

Na adsorção distinguem-se duas fases: o adsorvente e o adsorvido, também chamado de adsorvato. Os adsorventes devem apresentar, como característica desejável, uma grande relação superfície/volume, razão pela qual é conveniente o uso de substâncias porosas como adsorventes. A superfície disponível para a adsorção tanto pode ser externa como interna, como é o caso das substâncias porosas em que a adsorção se dá não só na superfície externa, mas também, na superfície interna dos poros.

Entre os adsorventes mais utilizados podem ser citados: carvão ativado, sílica-gel, alumina e metais como Pt, Pd e Ni. O melhor carvão ativado é obtido pela combustão incompleta de casca de coco e apresenta uma superfície específica da ordem de 600 a 1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. O carvão ativado é muito utilizado para a remoção de substâncias dissolvidas. A sílica-gel é obtida pela secagem de um precipitado gelatinoso de ácido silícico, sendo muito utilizada para a remoção de umidade. A alumina é obtida pelo aquecimento do hidróxido de alumínio, sendo utilizada como catalisador. Metais como Pt, Pd e Ni são utilizados na adsorção de gases, especialmente hidrogênio.

Dois tipos de forças podem atuar na adsorção: forças de van der Waals e forças de ligação química. Sendo essas forças de características bem distintas, resultam dois tipos de adsorção denominados adsorção física e adsorção química respectivamente.

É conveniente estudar em separado a adsorção de gases e a adsorção de solutos em solução. Em qualquer dos casos, sob o ponto de vista termodinâmico, a adsorção é um processo espontâneo e, portanto,  $\Delta G_{T,P} < 0$ . Por outro lado, a substância adsorvida se encontra mais organizada que a não adsorvida, o que permite afirmar que se trata de um processo que ocorre com diminuição de entropia, ou seja,  $\Delta S < 0$ .

Lembrando que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  e que, por consequência  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ , é fácil concluir que, na adsorção  $\Delta H < 0$ . A adsorção é, pois, um processo exotérmico e o calor despreendido é denominado calor de adsorção.



## 4.1 – TIPOS DE ADSORÇÃO EM GASES

Dois tipos de adsorção podem ocorrer na adsorção de gases: a adsorção física, na qual atuam forças de van der Waals e a adsorção química na qual atuam forças de ligação química.

A adsorção física ocorre em camadas múltiplas, uma vez que as forças de van der Waals podem atuar à distância. Esse tipo de adsorção ocorre em temperaturas baixas ou moderadamente baixas, sendo caracterizada por um baixo calor de adsorção (cerca de  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). O calor envolvido é da ordem do calor de liquefação, pois as forças envolvidas são da mesma natureza que as responsáveis pelo estado líquido. A adsorção física está relacionada com a facilidade de liquefação; uma substância será tanto mais facilmente adsorvida quanto mais fácil for sua liquefação. A adsorção física é dita reversível, pois um aumento de temperatura provoca a dessorção do adsorvido. A adsorção física não é específica e depende da natureza do adsorvido caracterizando-se por baixa ou nenhuma energia de ativação e ocorrendo abaixo da temperatura crítica do adsorvido.

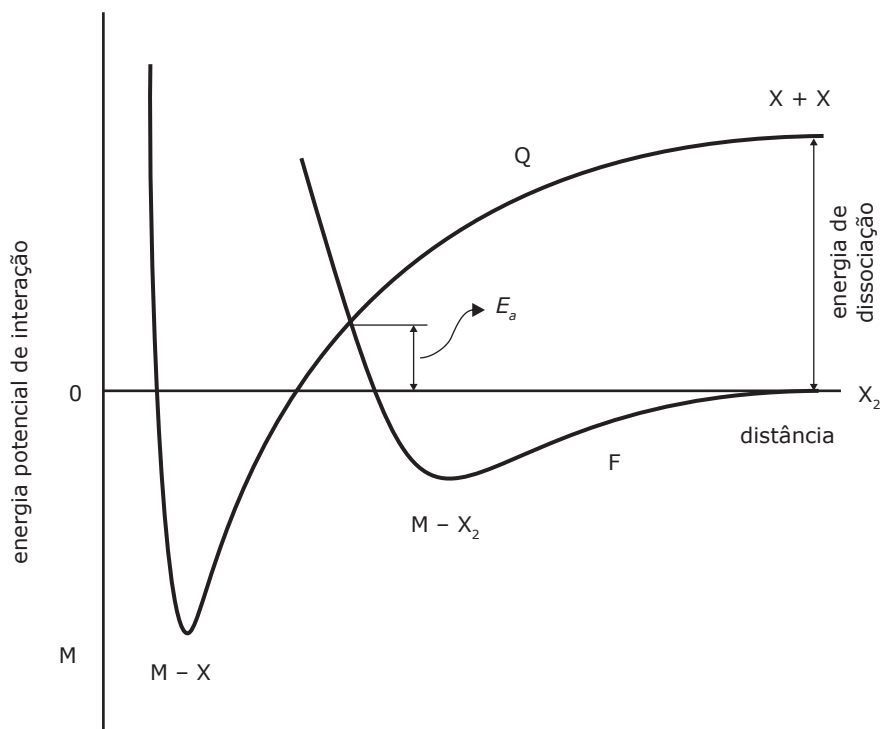
A adsorção química é uma adsorção que ocorre em monocamada, uma vez que as forças de ligação química correspondem a uma distância de equilíbrio bem definida. Os calores de adsorção envolvidos são bem mais elevados, da ordem de  $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , equivalente à energia de uma ligação química. Esse tipo de adsorção ocorre em casos limitados, sendo observado a temperaturas moderadamente altas. A adsorção química, por envolver forças de natureza química, não é reversível, sendo necessário elevar consideravelmente a temperatura para provocar a dessorção. Trata-se de uma adsorção altamente específica, dependente das propriedades químicas do adsorvente e do adsorvido, uma vez que deve ser estabelecida uma ligação química entre os dois. É um processo ativado e tem estreita relação com a catálise.

## 4.2 – CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL PARA A ADSORÇÃO DE GASES

A natureza das forças envolvidas na adsorção física e na adsorção química pode ser ilustrada pelas curvas de energia potencial correspondentes à adsorção de um gás  $X_2$  sobre um sólido  $M$ , mostradas na Figura 4.1.

A curva  $F$  representa a interação entre  $X_2$  e  $M$ . A curva inclui forças de atração do tipo van der Waals e, para distâncias menores, forças de repulsão de Born que surgem devido à repulsão entre as nuvens eletrônicas. O mínimo da curva corresponde à distância de equilíbrio para a adsorção física.

A curva  $Q$  representa a interação química entre  $X_2$  e  $M$ , com a formação de um composto  $M-X$ . Para tanto, é necessária, inicialmente, a dissociação do composto  $X_2$ , com a formação de  $2X$ . Por essa razão, deve ser fornecida uma energia igual à energia de dissociação de  $X_2$ , antes que a adsorção possa vir a ocorrer. O mínimo da curva se localiza a uma distância menor que a correspondente à adsorção física, sendo essa distância bem definida e o mínimo mais acentuado.



**Figura 4.1** – Curvas de energia potencial para a adsorção física e para a adsorção química.

Uma adsorção física inicial é importante para que possa ocorrer a adsorção química, pois se não houver essa adsorção física prévia, a energia de ativação para a adsorção química será igual à energia de dissociação de  $X_2$ . Ocorrendo uma adsorção física prévia, a molécula  $X_2$  se aproxima da superfície, ocorrendo a transição entre a adsorção física e a adsorção química no ponto onde as curvas se cortam. Nesse caso, a energia de ativação necessária, representada por  $E_a$ , será bem menor que a energia de dissociação. A magnitude da energia de ativação vai depender do formato das curvas de energia potencial para cada sistema.

### 4.3 – A ISOTERMA DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich foi proposta, de forma empírica, em 1910, baseada no comportamento de gases adsorvidos por sólidos. A isoterma se aplica a sistemas nos quais ocorre adsorção física. Freundlich verificou que a adsorção de gases aumentava com a pressão e diminuía com a temperatura, conforme mostrado na Figura 4.2, em que está representada a adsorção do nitrogênio sobre carvão ativado.

Denomina-se adsorção a relação entre a quantidade de adsorvido e a quantidade de adsorvente. A quantidade de adsorvido pode ser expressa sob forma de massa ou de volume, enquanto que a quantidade de adsorvente é expressa em massa.

Na Figura 4.2, pode-se observar um notável aumento da adsorção com a pressão quando a temperatura é muito baixa. Essa propriedade é utilizada em sistemas de alto vácuo para remover as últimas moléculas gasosas presentes no sistema.

A diminuição da adsorção com o aumento da temperatura é uma consequência do princípio de Le Chatelier, uma vez que se trata de um processo exotérmico.

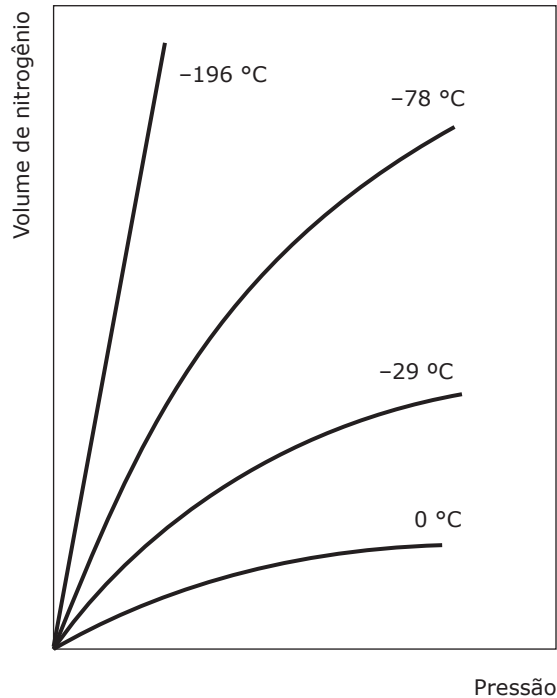


Figura 4.2 – Adsorção de nitrogênio sobre carvão ativado.

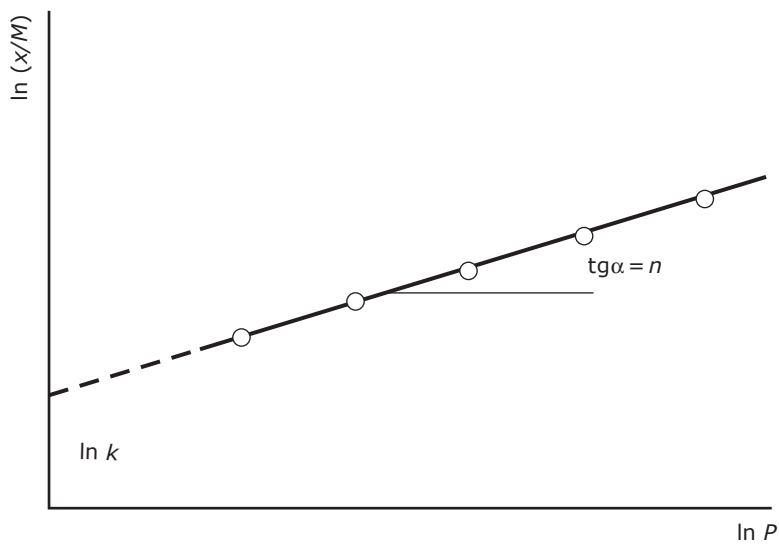
Para uma gama restrita de pressões, a adsorção pode ser representada pela isoterma empírica de Freundlich:

$$\frac{x}{M} = kP^n \quad (4.1)$$

A relação  $x/M$  é denominada adsorção e corresponde à relação entre a quantidade de adsorvido e a quantidade de adsorvente;  $P$  é a pressão de equilíbrio e  $k$  e  $n$  são parâmetros da isoterma de Freundlich.

A equação (4.1) pode ser logaritmada e posta sob a forma:

$$\ln\left(\frac{x}{M}\right) = \ln k + n \ln P \quad (4.2)$$



**Figura 4.3** – Forma linear da isoterma de Freundlich.

A equação (4.2) corresponde a uma relação linear entre o logaritmo natural da adsorção e o logaritmo natural da pressão de equilíbrio. Usando essa relação é possível, através de um gráfico como o representado na Figura 4.3, saber se um determinado sistema segue a isoterma de Freundlich. Se o sistema obedecer a essa isoterma, os pontos experimentais lançados no gráfico da Figura 4.3, devem possibilitar o traçado de uma reta cujo coeficiente angular corresponderá a  $n$  e o parâmetro linear a  $\ln k$ . A equação (4.2) não fornece bons resultados na região de pressões muito baixas, em que o comportamento deixa de ser linear, razão pela qual o valor de  $\ln k$  deve ser obtido por extrapolação.

### Exemplo 4.1

Um recipiente com volume de 50 litros contém hélio na temperatura de 25 °C. Uma certa quantidade de adsorvente é adicionada ao recipiente e, após ser atingido o equilíbrio, o adsorvente é retirado e analisado resultando: 50 gramas de adsorvente e 10 g de hélio. Calcular a pressão inicial no recipiente desprezando o volume ocupado pelo adsorvente e sabendo que o sistema segue uma isoterma do tipo

$$\frac{x(g)}{M(g)} = 0,5 \times [P(atm)]^{1/3}$$

Substituindo os dados fornecidos na isoterma, temos

$$\frac{10}{50} = 0,5 \times [P(\text{atm})]^{1/3}$$

Resulta para a pressão de equilíbrio  $P = 0,0640$  atm. Por outro lado, os 10 g de hélio adsorvidos corresponderiam a uma pressão igual a

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{10 \times 10^{-3} \times 8,314 \times 298}{4 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3}} = 1,239 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,223 \text{ atm}$$

A pressão inicial será, portanto, igual a  $0,0640 + 1,223 = 1,287$  atm

### Exemplo 4.2

A adsorção de nitrogênio por um determinado material adsorvente segue a isoterma de Freundlich expressa, a 25 °C, como

$$\frac{x(g)}{M(kg)} = 10 \times [P(\text{bar})]^{0,5}$$

Calcular a massa de adsorvente que deve ser utilizada para baixar a pressão do nitrogênio de 4 para 3 bar em um sistema com 10 litros de capacidade mantido na temperatura de 25 °C. Suponha que a adição do adsorvente não afeta o volume do sistema.

Sendo  $P_0$  a pressão inicial e  $P_1$  a pressão de equilíbrio, a isoterma pode ser escrita

$$\frac{\frac{V\bar{M}}{RT} (P_0 - P_1)}{M} = 10 \times (P_1)^{0,5}$$

Substituindo os valores

$$\frac{10 \times 10^{-3} \times 28}{8,314 \times 298} \frac{(4 \times 10^5 - 3 \times 10^5)}{M} = 10 \times 3^{0,5}$$

Resulta para  $M$  o valor 0,51 kg. Observe que a massa do nitrogênio foi utilizada em gramas pois o numerador da isoterma requer a massa nessa unidade. A massa de adsorvente é obtida em kg uma vez que isso é estabelecido pela isoterma.

#### 4.4 – A ISOTERMA DE LANGMUIR

Langmuir, em 1916, procurou uma explicação cinética para o fenômeno da adsorção e deduziu uma isoterma supondo que a adsorção se dê em monocamada. A isoterma de Langmuir se aplica a sistemas nos quais ocorre adsorção química por ser esta uma adsorção que sempre ocorre em monocamada.

Quando se atinge um estado estacionário na superfície, pode-se escrever:

$$\text{velocidade de dessorção} = \text{velocidade de adsorção}$$

Representando por  $\theta$  a fração da superfície do adsorvente que se encontra ocupada pelas moléculas do adsorvido,  $1-\theta$  corresponderá à fração da superfície que se encontra livre e disponível para a adsorção.

A velocidade de adsorção será proporcional à pressão na fase gasosa e à fração da superfície disponível para a adsorção:

$$v_{ads} = kP(1-\theta)$$

A velocidade de dessorção será proporcional à fração da superfície que se encontra ocupada pelas moléculas do adsorvido:

$$v_{des} = k'\theta$$

Igualando a velocidade de adsorção com a de dessorção, obtém-se:

$$kP(1-\theta) = k'\theta \quad (4.3)$$

Por outro lado, por se tratar de processos ativados:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad \text{e} \quad k' = A' \exp(-E'/RT)$$

Substituindo os valores de  $k$  e  $k'$  na equação (4.3), resulta:

$$[A \exp(-E/RT)] P(1-\theta) = [A' \exp(-E'/RT)] \theta \quad (4.4)$$

Da equação (4.4), obtém-se o valor de  $P$ :

$$P = \frac{A' \exp(-E'/RT)}{A \exp(-E/RT)} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (4.5)$$

A equação (4.5) mostra que a pressão de equilíbrio é proporcional à relação  $\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$

Considerando que  $A$  e  $A'$  são constantes e reunindo as duas exponenciais, a equação (4.5) pode ser posta sob a forma:

$$P = B \exp\left(\frac{E - E'}{RT}\right) \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (4.6)$$

Na equação (4.6),  $(E - E')$  é igual ao calor de adsorção  $\Delta H$ . Fazendo:

$$B \exp\left(\frac{E - E'}{RT}\right) = \frac{1}{\beta}$$

a equação (4.6) pode ser escrita:

$$P = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (4.7)$$

de onde se tira o valor de  $\theta$ :

$$\theta = \frac{\beta P}{1 + \beta P}$$

A adsorção é proporcional a  $\theta$ , logo:

$$\frac{x}{M} = \frac{k''\beta P}{1 + \beta P}$$

Substituindo  $k''\beta$  por uma outra constante,  $\alpha$ , obtém-se a forma final da isoterma de Langmuir:

$$\frac{x}{M} = \frac{\alpha P}{1 + \beta P} \quad (4.8)$$

A isoterma de Langmuir possui também dois parâmetros,  $\alpha$  e  $\beta$ , que podem ser determinados experimentalmente através de uma análise gráfica da equação (4.8). Mediante uma transformação algébrica, a equação (4.8) pode ser posta na forma linear:

$$\frac{P}{x/M} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha} P \quad (4.9)$$

Se o sistema obedecer à isoterma de Langmuir, deve-se obter uma reta em um gráfico  $\frac{P}{x/M}$  em função de  $P$ , conforme mostrado na Figura 4.4. Nesse gráfico, o coeficiente angular da reta fornece o valor  $\beta/\alpha$  e o parâmetro linear fornece o  $1/\alpha$ .

Nem sempre os valores experimentais concordam com as isotermas, pois em muitos casos mais de um tipo de adsorção pode estar presente. A isoterma de Langmuir só se aplica à adsorção em monocamada.

Dois casos particulares da isoterma de Langmuir podem agora ser considerados. Para pressões muito baixas,  $\beta P \ll 1$  e, por consequência,  $1 + \beta P \approx 1$  e a equação (4.8) se reduz a:

$$\frac{x}{M} = \alpha P$$

o que indica que a adsorção varia linearmente com a pressão na região de baixas pressões.

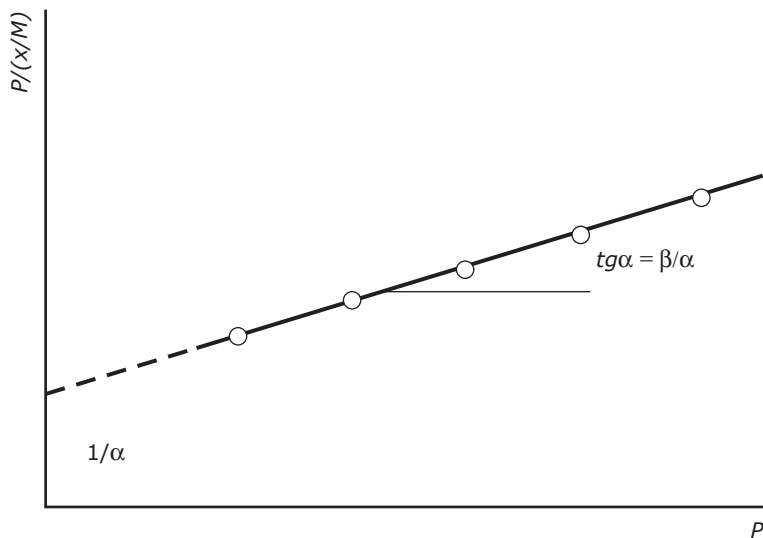


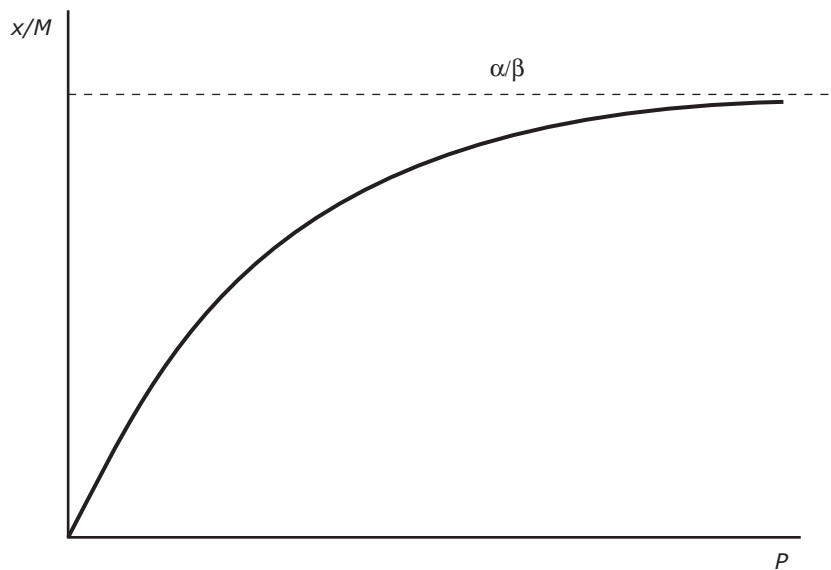
Figura 4.4 – Forma linear da isoterma de Langmuir.



Por outro lado, na região de pressões elevadas,  $\beta P \gg 1$  e o denominador da equação (4.8) pode ser considerado aproximadamente igual a  $\beta P$ , fazendo com que a equação possa ser escrita:

$$\frac{x}{M} = \frac{\alpha}{\beta}$$

indicando que na região de altas pressões a adsorção tende para um valor constante denominado valor de saturação. O valor de saturação é típico da adsorção em monocamada e corresponde a ocupação de todos os sítios disponíveis para a adsorção na superfície do adsorvente. As isotermas que apresentam valores de saturação são denominadas isotermas do tipo Langmuir. Na Figura 4.5, está representada uma isoterma de Langmuir, mostrando o comportamento linear na região de baixas pressões e o valor de saturação na região de pressões elevadas.



**Figura 4.5** – Isoterma de Langmuir.

#### 4.5 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO FÍSICA PARA A ADSORÇÃO DE GASES

Três fenômenos podem estar envolvidos na adsorção física de gases e são responsáveis pela forma das isotermas resultantes: a) adsorção em monocamada; b) adsorção em camadas múltiplas; c) condensação em poros capilares.

Freqüentemente há sobreposição destes fenômenos e a interpretação da forma assumida pela isoterma pode se tornar complexa. Brunauer classificou as isotermas de adsorção física em cinco tipos característicos que se encontram representados na Figura 4.6.

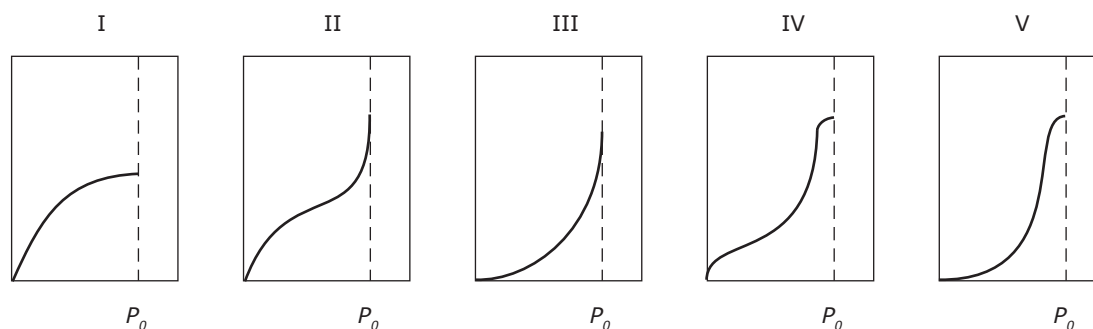


Figura 4.6 – Isotermas de adsorção física de gases por sólidos.

Nos gráficos da Figura 4.6,  $P_0$  representa a pressão de liquefação do gás ou, em outras palavras, a pressão de vapor do adsorvido líquido.

A isoterma do tipo I corresponde à adsorção em monocamada. Trata-se de uma isoterma do tipo Langmuir, apresentando o valor de saturação característico. As isotermas de adsorção química e as de adsorção física em monocamada são deste tipo. Esse tipo de isoterma é apresentado por sólidos porosos e pode ser encontrado na adsorção de amônia em carvão ativado na temperatura de 273 K.

A isoterma do tipo II é apresentada, por exemplo, pelo nitrogênio adsorvido em sílica na temperatura de 77 K. Trata-se de uma adsorção em camadas múltiplas onde, inicialmente, se forma uma primeira camada fazendo com que a isoterma tenha a forma correspondente à isoterma tipo I. Com o aumento da pressão inicia a adsorção em camadas múltiplas, fazendo com que a adsorção cresça até o limite  $P_0$ , em que ocorre a liquefação do gás. Devido a sua forma, essas isotermas são denominadas isotermas sigmóides, sendo apresentadas por sólidos não porosos.

A isoterma do tipo III ocorre quando as forças de atração da primeira camada são fracas. As camadas múltiplas se formam simultaneamente e a adsorção cresce até o limite  $P_0$ . Isotermas desse tipo são raras e um exemplo é a adsorção de bromo em sílica na temperatura de 352 K.

A isoterma do tipo IV é semelhante à isoterma do tipo II, porém apresentando condensação em poros capilares fazendo com que haja início de condensação antes de ser atingida a pressão  $P_0$ . Isso explica o decréscimo da adsorção antes de se atingir esse valor limite. A condensação em poros capilares resulta na condensação do líquido antes de ser atingida a sua pressão de vapor. Isso acontece porque o líquido condensado nos poros capilares existentes no adsorvente forma um menisco côncavo. Devido à influência da curvatura da superfície sobre a pressão de vapor há um abaixamento da pressão de vapor do líquido cuja

superfície é côncava. Como o raio dos capilares é pequeno, essa diferença de pressão de vapor é apreciável e resulta numa condensação do líquido numa pressão inferior a que ele condensaria se a interface fosse plana. Um exemplo desse tipo de isoterma é a adsorção de benzeno em gel de óxido férrico na temperatura de 320 K.

A isoterma tipo V é idêntica à isoterma tipo III, porém apresentando condensação em poros capilares como no caso anterior. Exemplo desse tipo de isoterma é a adsorção de vapor de água em carvão ativado na temperatura de 352 K.

#### 4.6 – A ISOTERMA BET (BRUNAUER – EMMET – TELLER)

Como as forças de van der Waals não se limitam a uma única camada, a adsorção física pode ocorrer em camadas múltiplas. Em 1938 – Brunauer, Emmet e Teller –, seguindo um raciocínio semelhante ao de Langmuir, aplicado a camadas múltiplas, deduziram uma isoterma conhecida como isoterma BET. A isoterma BET é importante por permitir a determinação da área específica de adsorventes e catalisadores, parâmetro importante na caracterização desses materiais.

A isoterma BET pode ser posta sob a forma:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (4.10)$$

Na equação (4.10),  $V$  é o volume de gás adsorvido;  $P$  é a pressão de equilíbrio;  $V_m$  é o volume de gás adsorvido na primeira camada;  $P_0$  é a pressão de liquefação e,

$$c = \exp\left(\frac{\Delta H_L - \Delta H_1}{RT}\right)$$

sendo  $\Delta H_1$  o calor de liquefação da primeira camada e  $\Delta H_L$  o calor de liquefação das demais camadas. Quando  $\Delta H_L > \Delta H_1$ , resulta  $c > 1$  e a isoterma BET representa uma isoterma tipo II. Quando  $\Delta H_L < \Delta H_1$ , resulta  $c < 1$  e a isoterma BET representa uma isoterma tipo III.

A equação (4.10) pode ser representada graficamente, como mostrado na Figura 4.7, permitindo a determinação dos parâmetros  $V_m$  e  $c$ . No gráfico da Figura 4.7, o coeficiente angular da reta obtida é igual a  $\frac{c-1}{V_m c}$  e o parâmetro linear é igual a  $\frac{1}{V_m c}$ .

O volume de gás adsorvido na primeira camada,  $V_m$ , é medido na temperatura de 0 °C e sob pressão de 1 atmosfera. A partir do valor de  $V_m$  pode-se determinar o número de moléculas adsorvidas na primeira camada,  $N_m$ , utilizando a equação de estado dos gases ideais. Resulta:

$$N_m = \frac{PV_m \bar{N}}{RT}$$

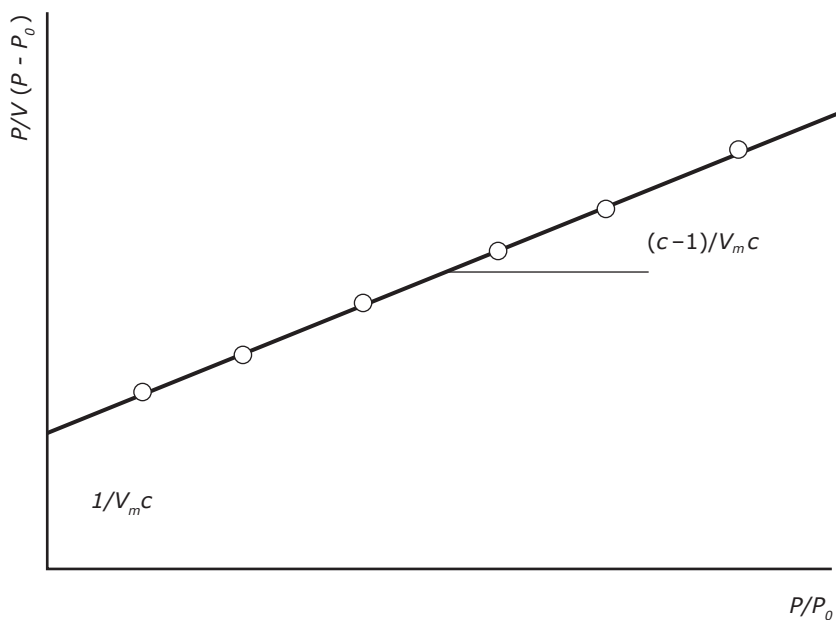


Figura 4.7 – Forma linear da isoterma BET.

Uma vez conhecido o número de moléculas adsorvidas na primeira camada, é possível calcular a área disponível para a adsorção. Como adsorvido, utiliza-se nitrogênio na temperatura de 77 K e a área ocupada por uma molécula de nitrogênio,  $a$ , é perfeitamente conhecida. Assim, a área disponível para a adsorção será:

$$A = \frac{PV_m \bar{N}}{RT} a \quad (4.11)$$

A área fornecida pela equação (4.11) corresponde à área da primeira camada adsorvida, ou seja, a área disponível do adsorvente. Esse valor é conhecido por “área BET”, uma vez que foi determinado pela isoterma BET.

Note-se que a área disponível para a adsorção não é, necessariamente, a área do adsorvente, pois na superfície existem determinados sítios que são disponíveis para a adsorção, denominados sítios ativos. A adsorção ocorre apenas nestes chamados sítios ativos.

#### 4.7 – ADSORÇÃO DE SOLUTOS POR SÓLIDOS

Se um adsorvente sólido é colocado numa solução, a superfície do sólido irá atrair moléculas ou íons do soluto, de tal forma que se obtenha uma concentração maior de soluto na superfície do adsorvente que no interior da solução. A explicação reside no fato do sólido

apresentar uma superfície sobre a qual um dos componentes da solução pode se concentrar fazendo com que haja uma diminuição da energia de Gibbs do sistema.

A adsorção de solutos por adsorventes sólidos é, na maioria dos casos uma adsorção física. Os casos de adsorção química são raros e um exemplo desse tipo de adsorção é a adsorção de ácidos graxos, em solução benzênica, por níquel.

Ainda que a adsorção seja, na maioria dos casos, física, a camada adsorvida é quase sempre monomolecular. Isso ocorre porque as forças de atração sólido-soluto, ainda que suficientes para manter aderente a primeira camada, não são suficientes para vencer as interações soluto-solvente a distâncias maiores. Camadas de mais de uma molécula de espessura podem ocorrer em alguns casos, o que pode ser verificado pela forma das isotermas ou por baixos valores obtidos para o diâmetro molecular. Para a adsorção de solutos sobre sólidos emprega-se, principalmente, a isoterma de Freundlich. Muitos sistemas obedecem também à isoterma de Langmuir. As duas isotermas são utilizadas substituindo-se a pressão pela concentração por ser essa uma forma mais conveniente para representar a adsorção de sólidos.

A isoterma de Freundlich é escrita como:

$$\frac{x}{M} = kC^n \quad (4.12)$$

E, para a isoterma de Langmuir, usa-se:

$$\frac{x}{M} = \frac{\alpha C}{1 + \beta C} \quad (4.13)$$

### Exemplo 4.3

A dois litros de uma solução de corante, na temperatura de 25 °C, são adicionados 50 gramas de material adsorvente. A adsorção do corante ocorre segundo a isoterma

$$\frac{x(g)}{M(g)} = 0,1 \times [C(g.L^{-1})]^{0,5}$$

A seguir, dois litros de solvente puro são adicionados ao sistema e, após atingido o equilíbrio, verifica-se que a massa de corante adsorvido é igual à massa de corante em solução. Calcular a concentração da solução original.

Chamando de  $m_0$  a massa inicial de corante e de  $m_1$  a massa de corante em solução após o primeiro equilíbrio, podemos escrever

$$\frac{m_0 - m_1}{50} = 0,1 \times \left( \frac{m_1}{2} \right)^{0,5}$$

Para o segundo equilíbrio, considerando que o volume passa a ser igual a 4 litros, a aplicação da isoterma resulta em

$$\frac{m_0 - m_2}{50} = 0,1 \times \left(\frac{m_2}{4}\right)^{0,5}$$

O problema informa que  $m_2 = m_0/2$ , logo  $m_0 - m_2 = m_0/2$ , o que substituído na equação anterior fornece

$$\frac{m_0/2}{50} = 0,1 \times \left(\frac{m_0/2}{4}\right)^{0,5}$$

Resolvendo a equação encontram-se duas raízes. Uma das raízes é zero e não é solução para o problema. A outra raiz é igual a 12,5. Sendo a massa inicial igual a 12,5 gramas e o volume inicial igual a 2 litros, a concentração inicial será igual a

$$C_0 = \frac{12,5}{2} = 6,25 \text{ g.L}^{-1}$$

#### Exemplo 4.4

Uma solução aquosa de um corante se encontra em equilíbrio com um certo adsorvente e segue, na temperatura de 25 °C, a isoterma

$$\frac{x(g)}{M(g)} = 0,2 \times [C(g.L^{-1})]^{0,5}$$

Três litros de solução, com concentração inicial de corante igual a 50 g.L<sup>-1</sup>, são tratados com 100 gramas de adsorvente. Depois de atingido o equilíbrio o adsorvente é removido e posto em contato com dois litros de solução de composição igual à original. Calcular a concentração da solução quando o segundo equilíbrio for atingido.

Para o primeiro equilíbrio se pode escrever

$$\frac{3 \times (50 - C_1)}{100} = 0,2 \times (C_1)^{0,5}$$

Resolvendo a equação obtêm-se duas raízes. Uma das raízes é igual a 124,33 e não pode ser solução do problema. A outra raiz nos dá a resposta procurada e é igual a 20,11 g.L<sup>-1</sup>.

A massa inicial de corante, considerando o que foi adsorvido e o que está em solução é igual a

$$m = 50 \times 3 + 20,11 = 89,67 \text{ g}$$

Para o segundo equilíbrio, como são adicionados dois litros da solução original, parte-se de uma massa igual a  $89,67 + 2 \times 50 = 189,67 \text{ g}$ . Substituindo na isoterma

$$\frac{189,67 - 2 \times C_2}{100} = 0,2 \times (C_2)^{0,5}$$

Obtém-se para a concentração final o valor  $C_2 = 35,37 \text{ g.L}^{-1}$

#### Exemplo 4.5

Deseja-se recuperar 20 g de um material adsorvente contendo 3 g de um corante adsorvido. Para tanto são feitas duas extrações com 1 litro e 0,5 litro de solvente, respectivamente. Supondo que em ambas as extrações o equilíbrio seja atingido, qual a quantidade de corante que permanecerá adsorvido se o sistema segue a isoterma

$$\frac{x(g)}{M(g)} = 0,03 \times [C(g.L^{-1})]^{0,5}$$

Para o primeiro equilíbrio se pode escrever

$$\frac{x_1}{20} = 0,03 \times \left( \frac{3 - x_1}{1} \right)^{0,5}$$

de onde se tira  $x_1 = 0,87 \text{ g}$ .

Considerando agora o segundo equilíbrio

$$\frac{x_2}{20} = 0,03 \times \left( \frac{0,87 - x_2}{0,5} \right)^{0,5}$$

Dessa última equação se obtém  $x_2 = 0,51 \text{ g}$ , que é a quantidade de corante que permanece adsorvido após a segunda extração.

#### 4.8 – ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE DE SOLUÇÕES – ISOTERMA DE GIBBS

Os sistemas sempre apresentam uma tendência a diminuir sua energia de Gibbs razão pela qual, nas soluções, o componente de menor tensão superficial tende a se localizar na superfície.

As substâncias que causam diminuição pronunciada da tensão superficial são chamadas de tensoativas e se concentram na superfície. Substâncias que causam um aumento na tensão superficial se concentram, preferentemente, no seio da solução.

Para esses casos, J.W. Gibbs e J.J. Thomson, seguindo um raciocínio termodinâmico, deduziram uma isoterma que fornece a concentração superficial excedente.

A energia de Gibbs, de um sistema com  $i$  componentes, de área  $\sigma$ , na temperatura  $T$  e sob pressão  $P$  é dada por:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, \sigma)$$

Para um sistema binário a temperatura e pressão constantes:

$$G_{T,P} = G(n_1, n_2, \sigma)$$

A energia de Gibbs pode, então, ser expressa por:

$$G_{T,P} = n_1 \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, \sigma} + n_2 \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{n_1, \sigma} + \sigma \left( \frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_{n_1, n_2} \quad (4.14)$$

Considerando as definições de potencial químico e tensão superficial, a equação (4.14) pode, também, ser escrita como:

$$G_{T,P} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \sigma \gamma \quad (4.15)$$

Diferenciando a equação (4.15),

$$dG_{T,P} = n_1 d\mu_1 + \mu_1 dn_1 + n_2 d\mu_2 + \mu_2 dn_2 + \sigma d\gamma + \gamma d\sigma \quad (4.16)$$

por outro lado, a termodinâmica fornece:

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \gamma d\sigma \quad (4.17)$$



Comparando as equações (4.16) e (4.17), verifica-se que:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \sigma d\gamma = 0 \quad (4.18)$$

Para a solução, é válida a equação de Gibbs-Duhem,  $\sum_i n_i^0 d\mu_i = 0$ . Aplicando essa equação à uma solução binária, onde  $n_1^0$  e  $n_2^0$  representam o número de mols dos componentes 1 e 2 na solução, obtém-se:

$$n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 = 0 \quad (4.19)$$

Multiplicando a equação (4.19) por  $n_1/n_1^0$ , resulta:

$$n_1 d\mu_1 + \frac{n_1 n_2^0}{n_1^0} d\mu_2 = 0 \quad (4.20)$$

Subtraindo a equação (4.20) da equação (4.18), obtém-se:

$$n_2 d\mu_2 + \sigma d\gamma - \frac{n_1 n_2^0}{n_1^0} d\mu_2 = 0 \quad (4.21)$$

rearranjando a equação (4.21), pode-se escrever:

$$\frac{n_2 - \frac{n_1 n_2^0}{n_1^0}}{\sigma} = -\frac{d\gamma}{d\mu_2} \quad (4.22)$$

O membro esquerdo da equação (4.22) é denominado concentração superficial excedente do componente 2, sendo representado por  $\Gamma_2$ . Este valor representa a diferença, por unidade de área entre o número de mols do componente 2, associado a  $n_1$  mols do componente 1, na superfície da solução e o número de mols do componente 2, associado a  $n_1$  mols do componente 1, no interior da solução.

Não se pode subtrair diretamente o número de mols do componente 2, no interior da solução, do número de mols do componente 2, na superfície da solução, pois o número total de mols na superfície é muito menor que o número total de mols no interior da solução. Por essa razão é necessário referir o número de mols do componente 2 ao mesmo número de mols do componente 1. Para tanto, o número de mols do componente 2 no interior da solução deve ser multiplicado pela relação  $n_1/n_1^0$ .

A equação (4.22) pode então ser escrita:

$$\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{d\mu_2} \quad (4.23)$$

Lembrando que  $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$  e que  $d\mu_2 = RT d \ln a_2$ , vem:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \quad (4.24)$$

A equação (4.24) aplica-se tanto ao componente 2 quanto ao componente 1, de forma que se pode escrever:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\gamma}{da} \quad (4.25)$$

Se a solução for diluída, a atividade pode ser substituída pela concentração e a equação (4.25) assume a forma:

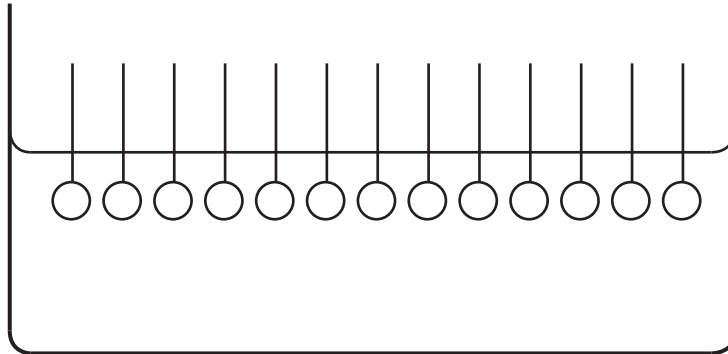
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} \quad (4.26)$$

A equação (4.26) é conhecida como isoterma de Gibbs e permite calcular a concentração superficial excedente. Uma observação da equação (4.26) mostra as substâncias que causam abaixamento da tensão superficial apresentam  $d\gamma/dc < 0$  e se encontram mais concentradas na superfície que no interior da solução, pois  $\Gamma > 0$ . Por outro lado, as substâncias que causam aumento da tensão superficial apresentam  $d\gamma/dc > 0$  e, por consequência,  $\Gamma < 0$ , ou seja, se encontram mais concentradas no interior da solução que na superfície da mesma.

#### 4.9 – FILMES MONOMOLECULARES

Muitas substâncias insolúveis como ácidos graxos e álcoois com longas cadeias carbonadas podem, com a ajuda de um solvente adequado, espalhar-se na superfície da água. A característica dessas moléculas é apresentar uma cadeia carbonada longa e um grupo polar na extremidade. Se o espaço for suficiente, essas substâncias formarão um filme superficial com uma molécula de espessura. Sendo o solvente polar, essas substâncias formarão um filme monomolecular posicionando-se com o grupo polar, hidrofílico, voltado para o interior da solução e com a cadeia carbonada, hidrofóbica, na posição vertical voltada para fora da solução, como representado na Figura 4.8.

Os filmes monomoleculares insolúveis constituem um caso extremo de adsorção na superfície líquida, visto que todas as moléculas se apresentam concentradas, numa camada, na interface líquido-gás.



**Figura 4.8** – Orientação das moléculas num filme monomolecular.

O comportamento dos filmes monomoleculares pode ser observado utilizando a balança de Langmuir-Adam ou balança hidrofílica. A balança de Langmuir-Adam se destina a medir a pressão superficial, definida como o abaixamento da tensão superficial devido à monocamada. A pressão de superfície é a diferença entre a tensão superficial do solvente e a tensão superficial da solução:

$$\Pi_{\sigma} = \gamma_0 - \gamma \quad (4.27)$$

A balança de Langmuir-Adam, representada na Figura 4.9, consiste numa bandeja onde se coloca o solvente e a substância que irá formar o filme monomolecular. Sobre a superfície da solução são colocados uma barreira móvel,  $b$ , e um flutuador,  $f$ , ligado a uma balança de torção que permite medir a força, por unidade de comprimento, exercida pelo filme, ou seja, a pressão de superfície. Sendo  $d$  o comprimento do flutuador, a pressão de superfície será:

$$\Pi_{\sigma} = \frac{F}{d}$$

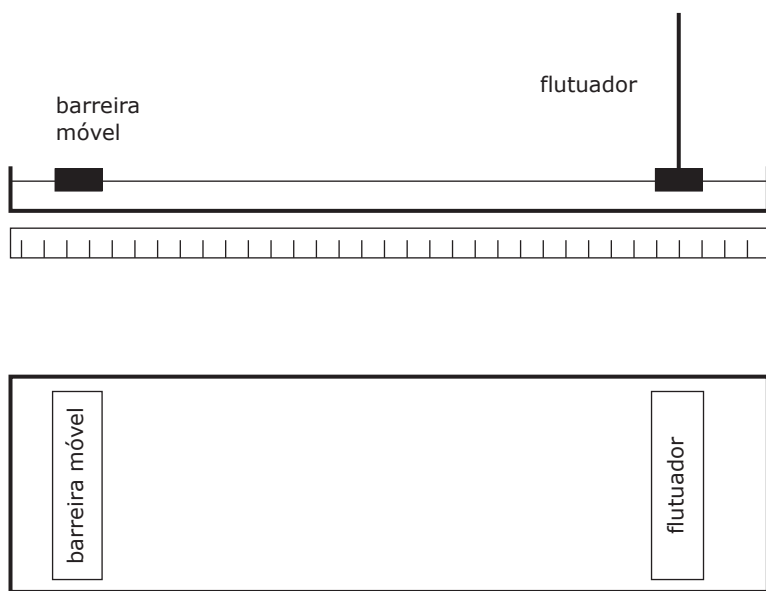


Figura 4.9 – Balança de Langmuir-Adam ou balança hidrofílica.

Deslocando o flutuador, a variação da pressão de superfície com a área pode ser medida, resultando um gráfico como o representado na Figura 4.10.

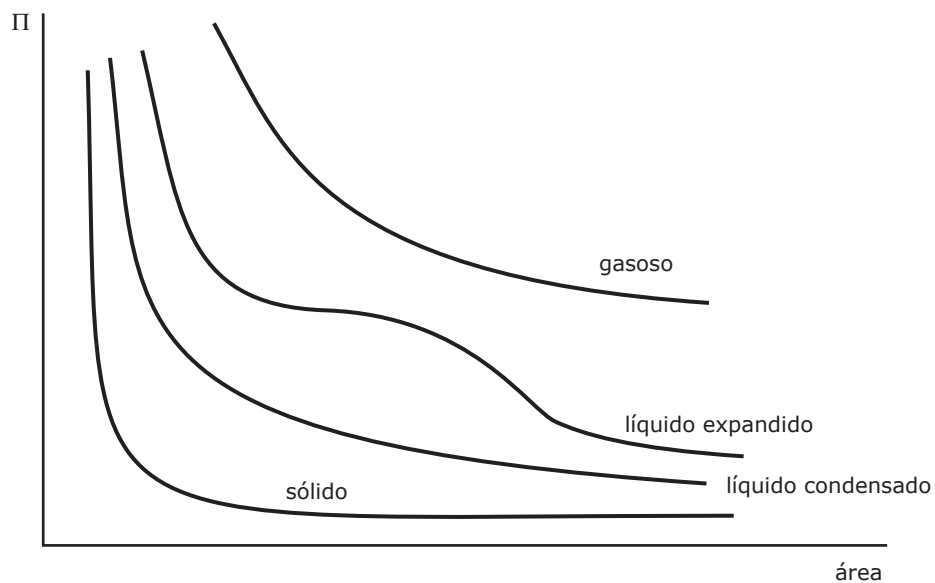
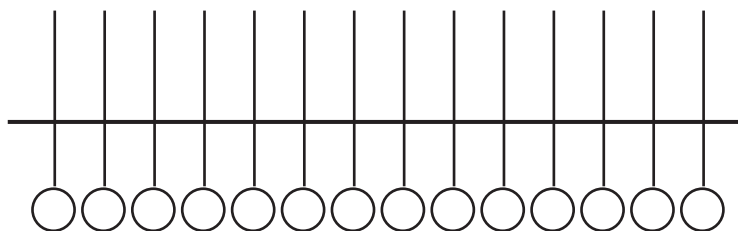


Figura 4.10 – Variação da pressão de superfície com a área do filme monomolecular.

As curvas representativas da pressão de superfície em função da área caracterizam bem o tipo de filme monomolecular. De acordo com o tipo de comportamento, os filmes monomoleculares são classificados em sólidos, líquidos e gasosos.

Filmes monomoleculares sólidos são apresentados por substâncias como o ácido palmítico e o esteárico, que possuem uma longa cadeia carbonada e um grupo polar na extremidade. Nesses casos, ao ser diminuída a área disponível para o filme, as moléculas passam a apresentar um arranjo compacto com as cadeias carbonadas dispostas verticalmente, (Figura 4.11). Quando se atinge a área mínima que pode ser ocupada pelas moléculas a pressão de superfície cresce acentuadamente. Quando se tenta diminuir ainda mais a área disponível para o filme monomolecular, ocorre o colapso do mesmo fazendo com que o filme deixe de ser monomolecular e a pressão de superfície caia. É possível comprovar que as moléculas se encontram na posição vertical determinando a área mínima ocupada pelo filme. Verifica-se que essa área mínima é constante, independente do número de carbonos na cadeia carbonada, o que indica que a cadeia se encontra na posição vertical. A partir da área mínima se pode determinar a seção transversal de uma cadeia carbonada.



**Figura 4.11** – Filme sólido.

Filmes monomoleculares líquidos são filmes nos quais a pressão de superfície começa a crescer bem antes de se atingir a área mínima devido à repulsão entre as moléculas. Tal comportamento é apresentado por substâncias como o ácido oleico que apresenta ligações duplas na cadeia carbonada. As ligações duplas, por serem hidrofílicas fazem com que a molécula, inicialmente, fique deitada sobre a superfície do solvente como mostrado na Figura 4.12a. Ao diminuir a área as moléculas tendem a assumir a posição vertical, mas a repulsão entre as ligações duplas faz com que as moléculas procurem manter as ligações duplas o mais afastado possível como mostrado na Figura 4.12b. Os filmes líquidos são classificados em expandidos e condensados conforme o tipo de comportamento apresentado.

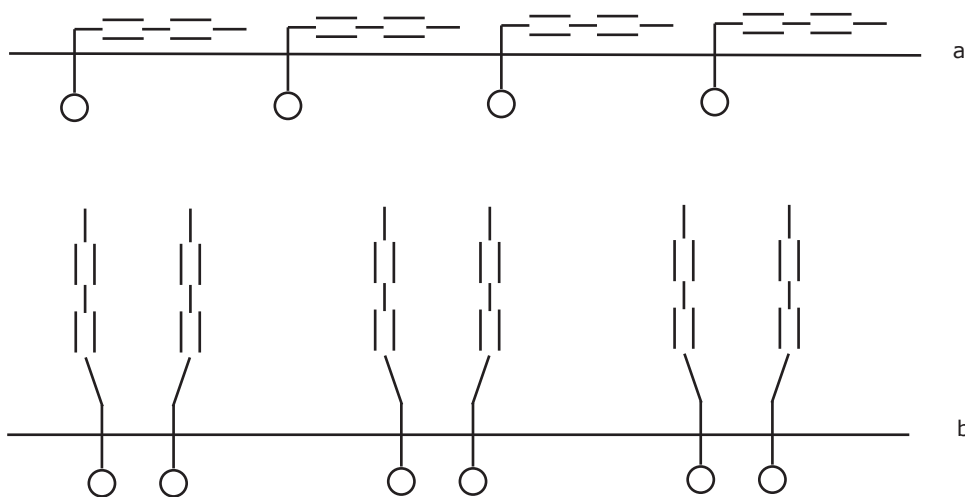


Figura 4.12 – Filme líquido.

Filmes monomoleculares gasosos são apresentados por substâncias cujas moléculas apresentam forças de repulsão, como é o caso do brometo de cetiltrimetilamônio,  $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3^+ Br^-$ . As curvas de pressão de superfície em função da área, para essas substâncias, são semelhantes às isotermas de um gás ideal. Isso faz com que essas substâncias se comportem como um gás bidimensional.

Para uma solução diluída, a tensão superficial é uma função linear da concentração, do tipo:

$$\gamma = \gamma_0 - bc \quad (4.28)$$

A pressão de superfície é definida por:

$$\Pi_\sigma = \gamma_0 - \gamma \quad (4.29)$$

Das equações (4.28) e (4.29) obtém-se, para a pressão de superfície, o valor:

$$\Pi_\sigma = bc \quad (4.30)$$

O coeficiente de variação da tensão superficial com a concentração pode ser obtido derivando a equação (4.28) em relação à concentração:

$$\frac{d\gamma}{dc} = -b \quad (4.31)$$

Considerando a equação (4.26), que é conhecida como a isoterma de Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$$

Substituindo nesta equação os valores obtidos nas Equações (4.30) e (4.31), resulta:

$$\Gamma = \frac{bc}{RT} = \frac{\Pi_{\sigma}}{RT} = \frac{1}{\bar{\sigma}} \quad (4.32)$$

Na equação (4.32),  $\bar{\sigma}$  representa a área ocupada por um mol. Rearranjando a equação (4.32) é possível escrever uma relação semelhante à equação de estado dos gases ideais:

$$\Pi_{\sigma} \bar{\sigma} = RT$$

ou,

$$\Pi_{\sigma} \sigma = nRT \quad (4.33)$$

A equação (4.33) é conhecida como equação de estado dos gases bidimensionais. Chamando de  $a$  a área ocupada por uma molécula, pode-se também escrever:

$$\Pi_{\sigma} a = kT \quad (4.34)$$

Uma aplicação prática dos filmes monomoleculares é a prevenção de evaporação da água de lagos. Recobrimo a superfície do lago com um filme monomolecular de álcool cetílico, a evaporação é retardada e evita-se a perda de água em locais onde o abastecimento é crítico. O filme de álcool cetílico tem a propriedade de ser permeável ao oxigênio, não afetando a flora e a fauna dos lagos. Em minas de carvão, filmes monomoleculares são utilizados para prevenir a evaporação de gotas de água utilizadas para evitar a formação de misturas explosivas de poeira de carvão e ar.

### Exemplo 4.6

Calcular a concentração superficial excedente de uma solução aquosa  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$  de uma agente tensoativo, na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , sabendo que a tensão superficial dessa solução é igual a  $66,8 \text{ mN.m}^{-1}$  e que a tensão superficial da água é de  $72,0 \text{ mN.m}^{-1}$ .

Aplicando a isoterma de Gibbs

$$\Gamma = -\frac{bc}{RT} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} = \frac{72 \times 10^{-3} - 66,8 \times 10^{-3}}{8,314 \times 298} = 2,10 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$$

### Exemplo 4.7

Ao ser adicionado à água, um agente tensoativo forma um filme monomolecular que se comporta como um gás bidimensional. Uma solução  $0,005 \text{ mol.dm}^{-3}$  deste agente tensoativo em água apresenta uma tensão superficial de  $68 \text{ mN.m}^{-1}$ . Calcule a concentração da solução de tensoativo que possui tensão superficial de  $70 \text{ mN.m}^{-1}$ . Calcular a pressão de superfície do filme formado com a solução  $0,005 \text{ mol.dm}^{-3}$  sabendo que a tensão superficial da água na temperatura da solução é de  $73 \text{ mN.m}^{-1}$ .

Sendo linear a variação da tensão superficial com a concentração

$$\gamma = \gamma_0 - bc$$

$$68 \times 10^{-3} = 73 \times 10^{-3} - b \times 0,005$$

Dessa última equação resulta  $b = 1$ , o que permite escrever

$$70 \times 10^{-3} = 73 \times 10^{-3} - 1 \times c$$

Resulta  $c = 0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ , que é a concentração da solução cuja tensão superficial é igual a  $70 \text{ mN.m}^{-1}$ .

A pressão de superfície será igual a

$$\Pi_0 = 70 \times 10^{-3} - 68 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$$



### Exemplo 4.8

A tensão superficial de uma solução a 1 % de um agente tensoativo em água a 25 °C é igual a 70 mN.m<sup>-1</sup> e para uma solução a 2 % a tensão superficial é igual a 68 mN.m<sup>-1</sup>. Estimar a massa molar do soluto e a pressão de superfície do filme formado numa solução contendo 4% de soluto sabendo que para essa solução a concentração superficial excedente é igual a 8,27 × 10<sup>-7</sup> kg.m<sup>-2</sup>.

Considerando a variação linear da tensão superficial com a concentração é possível escrever

$$70 \times 10^{-3} = \gamma_0 - b \times 0,01$$

$$68 \times 10^{-3} = \gamma_0 - b \times 0,02$$

Dessas duas equações tira-se  $b = 200$ . Aplicando agora a isoterma de Gibbs

$$\Gamma = \frac{bc}{RT} = \frac{200 \times 0,04}{8,314 \times 298} = 3,23 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$$

A massa molar pode ser calculada por

$$\bar{M} = \frac{8,27 \times 10^{-7}}{3,23 \times 10^{-6}} = 0,256 \text{ kg.mol}^{-1}$$

## 4.10 – PROBLEMAS PROPOSTOS

4.1) A Tabela 4.1 fornece dados para a adsorção de oxigênio gasoso sobre 2 g de sílica na temperatura de 0 °C:

**TABELA 4.1 – ADSORÇÃO DE OXIGÊNIO SOBRE SÍLICA**

Pressão de O <sub>2</sub> (mmHg)	Volume O <sub>2</sub> adsorvido (mL a 25 °C e 1 bar)
83	0,332
224	0,890
405	1,580
667	2,540

Calcule a massa de oxigênio que será adsorvida por 10 g de sílica, na mesma temperatura, sob uma pressão de equilíbrio de 500 mmHg, supondo válida a isoterma de Langmuir.

4.2) Na adsorção do CO pela mica, a 90 K, os volumes de gás adsorvidos pela mesma massa de mica, reduzidos à pressão e temperatura padrão foram de:

1,769 ml para uma pressão de equilíbrio de  $5,45 \times 10^{-3}$  mmHg

1,082 ml para uma pressão de equilíbrio de  $5,60 \times 10^{-4}$  mmHg

Calcule o volume de gás adsorvido pela mesma quantidade de mica para uma pressão de equilíbrio de  $1 \times 10^{-3}$  mmHg, usando:

a) A isoterma de Freundlich.

b) A isoterma de Langmuir.

4.3) Sabe-se que a adsorção de um determinado corante em solução aquosa, pela diatomita, segue a isoterma:

$$\frac{x}{M} = 0,02 C^{1/3}$$

sendo C expresso em molaridade e  $x/M$  em  $\text{mol.kg}^{-1}$ . Verificou-se que 1 litro da solução de corante, quando posto em contato com 10 g de diatomita, tem sua concentração diminuída em 20 %. Qual a concentração inicial do corante?

4.4) A adsorção de uma substância em solução, sobre sílica-gel, segue a isoterma de Freundlich, sendo as constantes  $k = 6,8$  e  $n = 0,5$  (válidas quando a quantidade de substância adsorvida é expressa em mols de soluto por kg de adsorvente e a concentração em  $\text{mol.L}^{-1}$ ). Qual será a concentração da solução, depois de atingido o equilíbrio, quando 10 g de sílica-gel são adicionadas a 100 mL de uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  da substância.

4.5) A adsorção de um corante por alumina segue a isoterma de Freundlich expressa como:

$$\frac{x(\text{g})}{M(\text{kg})} = 10 [C_{(\text{g/l})}]^{0,5}$$

O mesmo volume de solução de corante (10 L), com uma concentração inicial de  $10 \text{ g.L}^{-1}$ , é tratado sucessivamente com duas porções de 1 kg de alumina (Isto é: a primeira porção de alumina é adicionada, o equilíbrio é atingido, a alumina é removida sem perda de solução e uma nova quantidade de alumina é adicionada). Qual a fração de corante que permanece na solução depois de atingido o equilíbrio?

4.6) Deseja-se remover, por adsorção em carvão ativo, 80 % da matéria corante de uma solução contendo 100 mg de corante em 1 litro de solução. O corante adsorvido pelo carvão ativo segue a isoterma de Freundlich sendo os coeficientes  $k = 2$  e  $n = 0,5$  quando a massa adsorvida é expressa em miligramas de corante, a massa de adsorvente é expressa em gramas e a concentração da solução é expressa em miligramas de corante por litro de solução. Qual a massa de adsorvente a ser utilizada?

4.7) Cem mililitros de uma solução de corante, contendo 200 mg de soluto, são vertidas em um recipiente que contém 100 ml de água e 50 g de adsorvente. O sistema segue a isoterma de Freundlich expressa sob a forma:

$$\frac{x(g)}{M(kg)} = 0,02 [C_{(g/l)}]^{0,5}$$

Qual a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do adsorvente?

4.8) A um certo volume de uma solução aquosa  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de um corante orgânico adicionam-se 5 kg de diatomita de alta capacidade de adsorção verificando-se que, uma vez atingido o equilíbrio, a concentração do corante havia baixado para o valor  $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ . Posteriormente, o volume da solução em contato com a diatomita foi duplicado pela adição de água e, quando o equilíbrio foi novamente atingido, verificou-se que a concentração do corante havia baixado para  $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ . Sabe-se que o sistema obedece à isoterma de Freundlich e que os resultados anteriores foram obtidos a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calcule o valor do parâmetro exponencial da isoterma.

4.9) Com o objetivo de fixar sobre material adsorvente  $1/3$  da quantidade de um corante existente em 2 litros de uma solução aquosa 6 M, foram adicionados 40 g de adsorvente à solução. Posteriormente verificou-se que havia sido empregado adsorvente em demasia. Calcule o volume de água a ser adicionado ao sistema a fim de corrigir o excesso de adsorção e atingir o objetivo inicial. A massa molar do corante é de  $60 \text{ g.mol}^{-1}$  e o sistema segue a isoterma:

$$\frac{x(g)}{M(g)} = 4 \times [C_{(mol.L^{-1})}]^{0,5}$$

4.10) A um certo volume de uma solução  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  de um corante adicionou-se determinada quantidade de adsorvente verificando-se que, após ser atingido o equilíbrio, a concentração da solução era  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Posteriormente, foi adicionado ao sistema um outro tanto da solução de corante. Calcule a nova concentração de equilíbrio, sabendo que o sistema obedece a uma isoterma do tipo:

$$\frac{x}{M} = kC^{1/2}$$

4.11) Um recipiente de 10 litros de capacidade contém, inicialmente, hidrogênio a uma pressão de 5 atm na temperatura de  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ . É introduzida no recipiente uma massa de 2 kg de material adsorvente e, após ser atingido o equilíbrio na mesma temperatura, verifica-se que a pressão cai para 3 atm. Posteriormente são admitidas mais 3,0 g de hidrogênio e verifica-se que, ao atingir o equilíbrio, a pressão duplica. Calcule o parâmetro exponencial da isoterma de Freundlich aplicável ao sistema. Despreze o volume próprio do adsorvente.

**4.12)** A isoterma de adsorção de um sistema constituído por uma solução aquosa de um corante em contato com um adsorvente é:

$$\frac{x(g)}{M(g)} = 0,01 [C_{(g/l)}]^{0,5}$$

Dois litros de solução de corante, com uma concentração de  $5 \text{ g.L}^{-1}$ , são tratados com 50 g de adsorvente. Depois de atingido o equilíbrio o adsorvente é removido e depositado em um recipiente contendo um litro de água. Calcule a concentração do corante na água de lavagem depois de atingido o equilíbrio.

**4.13)** Sabe-se que o cloro gasoso é adsorvido por carvão ativo e que o sistema obedece à isoterma de Freundlich. Em um conjunto de experiências efetuadas com o sistema verificou-se que, partindo de uma pressão inicial de 4 atm de cloro, a pressão baixava para 1 atm, quando o gás era colocado em contato com certa massa de carvão ativo. Duplicando então o volume do sistema a pressão de equilíbrio caía para 0,6 atm. Calcule o expoente da pressão na isoterma que fornece o comportamento do sistema. Desconsidere o volume próprio do adsorvente.

**4.14)** A adsorção de oxigênio por um certo material segue a isoterma de Freundlich, na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , expressa sob a forma:

$$\frac{x(g)}{M(\text{kg})} = 10 P_{(\text{atm})}^{0,5}$$

Calcular a massa de adsorvente a ser utilizada quando se quer baixar a pressão do oxigênio de 10 para 5 atmosferas usando aquele material em um sistema com 10 litros de capacidade mantido a  $25^\circ\text{C}$ . Suponha que a adição de material adsorvente não influa no volume do sistema.

**4.15)** Em um recipiente com volume de 10 litros, contendo nitrogênio gasoso na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , são introduzidos 2 kg de um material adsorvente. Após ser atingido o equilíbrio, a pressão gasosa no interior do recipiente baixa de 0,5 atm. Calcule a pressão inicial do nitrogênio no recipiente desprezando o volume ocupado pelo adsorvente e admitindo que o sistema obedece à isoterma:

$$\frac{x(g)}{M(g)} = 2,5 \times 10^{-3} P_{(\text{atm})}^{1/3}$$

4.16) A 25 °C a tensão superficial das misturas etanol-água segue a equação:

$$\gamma = 72 - 0,5 C + 0,2 C^2$$

onde  $\gamma$  é expresso em mN.m<sup>-1</sup> e a concentração em mol.L<sup>-1</sup>. Calcule o excesso de concentração superficial de etanol em uma mistura 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de etanol em água na temperatura de 25 °C.

4.17) A tensão superficial das soluções de ácido butírico em água, na temperatura de 18 °C, é dada pela relação

$$\gamma = \gamma_0 - 29,8 \log (1 + 19,64 C)$$

de acordo com Szyszkowski, *Z.Phys.Chem.*, 64,(1908), 385, válida para concentrações expressas em molaridade e tensão superficial em dina/cm.

- Qual será o valor da concentração superficial excedente quando a concentração da solução for 0,01 M em ácido butírico?
- Qual seria o valor limite da concentração superficial excedente se a concentração a solução pudesse crescer indefinidamente?

4.18) Uma solução 0,004 mol.L<sup>-1</sup> de um agente tensoativo em água apresenta um filme superficial que segue a lei dos gases a duas dimensões. A pressão de superfície do filme formado a tal concentração e a 25 °C é de 6 mN.m<sup>-1</sup>. Calcule qual a concentração superficial em excesso, na mesma temperatura, quando a concentração do agente tensoativo é 0,003 mol.L<sup>-1</sup>. Calcule também a pressão de superfície do filme formado. A tensão superficial da água a 25 °C é de 72 mN.m<sup>-1</sup>.

4.19) Prepara-se uma solução de um agente tensoativo em água dissolvendo 1 g do mesmo em 100 ml de água. Analisando a camada superficial da solução verificou-se que a mesma apresentava, em 1.000 cm<sup>2</sup> de área, a seguinte composição: água = 0,500 g; agente tensoativo = 0,0060 g.

Estime a tensão superficial da solução a 27 °C sabendo que a tensão superficial da água pura é de 70 dina/cm nessa temperatura. Calcule também a pressão de superfície do filme de agente tensoativo supondo que o filme superficial obedece à lei dos gases a duas dimensões. A densidade da água é igual a 1,00 g/cm<sup>3</sup> e a massa molar do agente tensoativo é de 2.000 g/mol.

4.20) O ácido C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>COOH (pentadecilênico) forma uma película monomolecular, aproximadamente ideal, sobre a água a 25 °C. Calcule a massa de ácido por 100 cm<sup>2</sup> de área necessária para produzir uma pressão superficial de 1 dina/cm.

4.21) A 19 °C a tensão superficial das soluções de ácido butírico em água é dada por:

$$\gamma = \gamma_0 - a \cdot \ln(1 + bC)$$

onde  $\gamma_0$  é a tensão superficial da água pura,  $a = 13,1$  e  $b = 19,62$  quando a tensão superficial é expressa em  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$  e a concentração em  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- a) Deduza uma expressão que forneça a concentração superficial excedente em função da concentração do ácido.
- b) Calcule a concentração superficial excedente de ácido butírico numa solução contendo  $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de ácido.

4.22) Sabe-se que soluções de um certo agente tensoativo em um determinado solvente apresentam uma tensão superficial que é dada por uma equação do tipo:

$$\gamma = \gamma_0 + aC + bC^2$$

Determine o valor de  $a$  e  $b$  da equação anterior, para a temperatura de 25 °C, sabendo que em soluções  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  do soluto a concentração excedente na superfície é de  $4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$  e que em soluções  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  do mesmo, a concentração excedente é de  $6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$  naquela temperatura.

## RESPOSTAS

- 4.1)  $1,248 \times 10^{-5} \text{ kg}$
- 4.2) Freundlich: 1,229 mL ; Langmuir: 1,34 mL
- 4.3)  $2,8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 4.4)  $0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 4.5) 0,505
- 4.6) 8,944 g
- 4.7)  $3,85 \times 10^{-3} \text{ g/g}$  adsorvente
- 4.8) 1,411
- 4.9) 1,555 L
- 4.10)  $2,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 4.11) 0,4276
- 4.12)  $0,653 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
- 4.13) 0,135
- 4.14) 2,93 kg

4.15) 2,00 atm

4.16) 5,00 atm

4.17)  $8,78 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$  ;  $5,36 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$

4.18)  $1,82 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$  ;  $4,5 \text{ mN.m}^{-1}$

4.19)  $57,6 \text{ mN.m}^{-1}$  ;  $12,47 \text{ mN.m}^{-1}$

4.20)  $9,86 \times 10^{-7} \text{ g}$

4.21)  $4,30 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$

4.22)  $a = -1,25 \times 10^{-2}$  ;  $b = 1,25 \times 10^{-3}$

## 5. Sistemas Coloidais

São considerados sistemas coloidais aqueles sistemas nos quais um ou mais componentes encontram-se num estado de divisão tal que suas partículas possuam dimensões compreendidas entre 1 nm e 1  $\mu\text{m}$ . Os sistemas coloidais não se constituem numa classe de substâncias, mas sim, num estado de divisão da matéria. As partículas coloidais são menores que as partículas passíveis de serem observadas num microscópio óptico, mas possuem dimensões superiores às das moléculas comuns.

Os sistemas coloidais são constituídos por moléculas muito grandes, denominadas macromoléculas, ou por partículas muito pequenas. Esses sistemas não são classificados nem como homogêneos nem como heterogêneos, mas constituem uma classe a parte sendo denominados micro-heterogêneos. As propriedades peculiares dos sistemas micro-heterogêneos são decorrentes da elevada relação entre a área superficial e o volume apresentada pelos mesmos. O aumento do grau de divisão das partículas tem como conseqüência um acentuado aumento da relação entre a área superficial e o volume, ou seja, da área específica.

### 5.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS COLOIDAI

Os sistemas coloidais são constituídos por uma fase dispersa e por uma fase dispersante. Dependendo da constituição das partículas, na fase dispersa, os sistemas coloidais podem ser classificados em: dispersões coloidais, soluções de macromoléculas e coloides de associação.

Dispersões coloidais são sistemas bifásicos em que uma das fases se encontra no estado coloidal. As partículas coloidais são agregados constituídos por um grande número de átomos, íons ou moléculas individuais. Os agregados apresentam superfícies de separação bem definidas entre eles e o meio dispersante. As dispersões coloidais são termodinamicamente instáveis por apresentarem elevada energia de Gibbs superficial e, por essa razão a separação de fases ocorre de forma espontânea. A separação de fases é irreversível, no sentido de ser muito difícil fazer o sistema retornar ao estado coloidal. Como exemplo de dispersões coloidais se pode citar o leite e o argirol, constituído por uma suspensão de partículas de prata com dimensões coloidais.

As soluções de macromoléculas são sistemas coloidais uma vez que o tamanho das macromoléculas situa-se dentro da faixa de dimensões coloidais. Ao contrário das dispersões coloidais, as soluções de macromoléculas são termodinamicamente estáveis e o sistema é reversível, ou seja, pode ser revertido ao estado coloidal após a separação de fases. Como exemplo desse tipo de sistema podem ser citadas as soluções de proteínas e as soluções de polímeros.

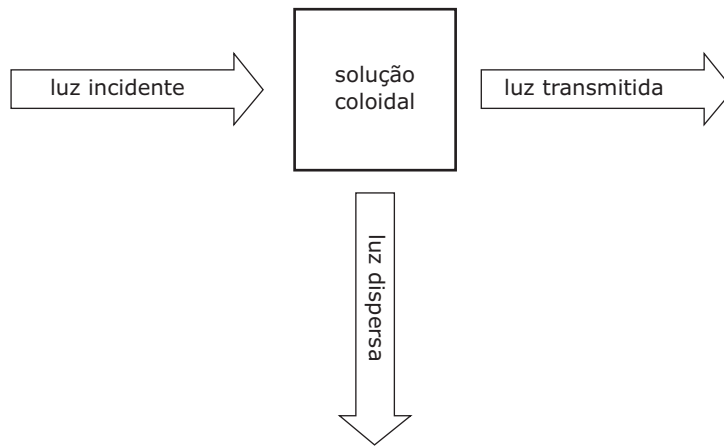
Os coloides de associação são soluções de substâncias com massas molares relativamente baixas, mas em concentração tal que suas moléculas formam agregados, denominados micelas, de dimensões coloidais. Os coloides de associação são termodinamicamente estáveis



e reversíveis e como exemplos dos mesmos podem ser citadas as soluções de sabões e detergentes.

## 5.2 – PROPRIEDADES GERAIS DOS COLÓIDES

Quando se faz incidir radiação luminosa numa solução coloidal, parte da radiação passa através da solução, e se constitui na chamada luz transmitida, e parte da radiação sofre dispersão conforme mostrado na Figura 5.1.



**Figura 5.1** – Radiação luminosa transmitida e dispersada por uma solução coloidal.

As soluções coloidais, especialmente as dispersões, apresentam o chamado Efeito Tyndall. O Efeito Tyndall é causado pela dispersão da luz por parte das partículas coloidais. A dispersão da luz começa a ser significativa quando as dimensões das partículas é tal que  $2r < \lambda/20$ , onde  $r$  é o diâmetro das partículas e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente. A intensidade da luz dispersa é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda de acordo com a Lei de Rayleigh

$$I = k \frac{V^2}{d^2 \lambda^4} \quad (5.1)$$

Na equação (5.1),  $V$  é o volume da partícula,  $d$  é a distância do observador,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $k$  é uma constante de proporcionalidade. De acordo com a equação (5.1), a intensidade da luz dispersa será tanto maior quanto menor for o comprimento de onda da radiação incidente. Essa é razão pela qual a cor azul, que corresponde ao comprimento de onda menor na região visível, predomina na luz dispersa e dá origem ao chamado Azul Tyndall. Assim, o azul do céu é o resultado da dispersão da luz solar pelas partículas de poeira na atmosfera com predominância da luz azul. O efeito Tyndall pode ser observado,

também, na fumaça de cigarro que apresenta coloração azulada devido às partículas coloidais em suspensão. Ao entardecer, como a luz solar observada não é a dispersa, mas sim, a transmitida, ocorre o predomínio da luz vermelha e, como consequência, o por-do-sol possui uma coloração vermelho-alaranjada.

A coloração característica de muitos coloides depende do tamanho e da forma das partículas. As partículas de ouro coloidal apresentam coloração vermelha quando sua forma é esférica e coloração azul quando possuem forma de discos. A coloração de muitas pedras preciosas é devido à presença de partículas coloidais. A esmeralda é uma dispersão de óxido de cromo(II) em silicato de magnésio e o rubi é uma dispersão de óxido de cromo(III) em alumina.

As partículas coloidais se encontram em movimento contínuo e caótico como consequência do bombardeio que as mesmas sofrem por parte das moléculas do meio dispersante. Tal movimento é denominado movimento Browniano. Supondo válido o modelo de Maxwell pode-se afirmar que a energia cinética média de translação das partículas coloidais será igual à energia cinética média de translação das moléculas. Como a massa das partículas coloidais é muito maior que a massa das moléculas, a velocidade com que as partículas se deslocam será muito inferior à velocidade de deslocamento das moléculas. O movimento das partículas coloidais pode ser observado em um microscópio adequado e suas posições, em função do tempo, podem ser registradas. O resultado é um gráfico como o mostrado na Figura 5.2.

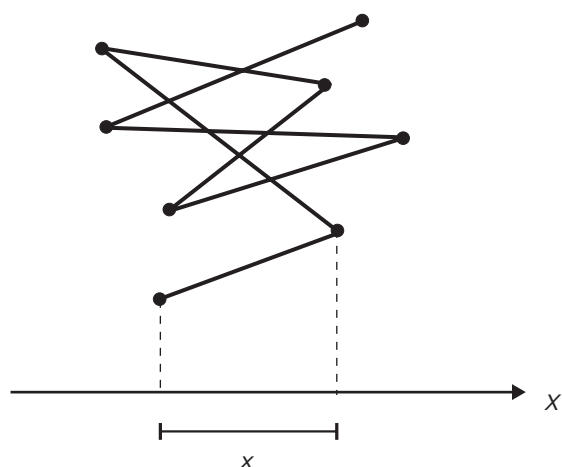


Figura 5.2 – Deslocamento de uma partícula coloidal em solução.

Chamando de  $x$  a projeção dos deslocamentos de uma partícula sobre um eixo, como representado na Figura 5.2, pode-se obter a partir da 2ª Lei de Fick o deslocamento quadrático médio como sendo igual a

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (5.2)$$

Na equação (5.2),  $D$  é o coeficiente de difusão e  $t$  o tempo. A equação é conhecida como equação de Einstein e sua dedução foi apresentada no estudo dos Fenômenos de Transporte.

Partículas coloidais apresentam difusão, isto é, tendência a migrar de uma região de concentração mais elevada para uma região de menor concentração. Einstein, supondo que as partículas fossem perfeitamente esféricas e muito maiores que as moléculas do meio dispersante e, admitindo a validade da equação de van 't Hoff para a pressão osmótica, chegou à equação

$$Df = kT \quad (5.3)$$

onde  $f$  é o fator de fricção das partículas,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. No caso de esferas rígidas de raio  $r$  que se deslocam num meio de viscosidade  $\eta_0$ , o fator de fricção é dado pela Lei de Stokes

$$f = 6\pi\eta_0r \quad (5.4)$$

As partículas coloidais em suspensão tendem a sedimentar com o passar do tempo. Sedimentação é a tendência que uma partícula apresenta de deslocar-se de uma região de maior potencial gravitacional para uma região de menor potencial gravitacional. Se a densidade das partículas for maior que a densidade do meio dispersante, elas tendem a precipitar. Se a densidade das partículas for inferior à densidade do meio dispersante, a tendência das mesmas é sobrenadar.

Embora possam ser mantidas em suspensão por um longo tempo, a tendência das partículas coloidais é sedimentar. O processo é espontâneo por ser acompanhado de uma diminuição de energia potencial. No caso de suspensões coloidais, a agitação térmica do meio dispersante se opõe à sedimentação. Em alguns casos, a sedimentação pode ser facilmente acompanhada observando o deslocamento da superfície de separação entre a suspensão coloidal e o meio dispersante como mostrado na Figura 5.3.

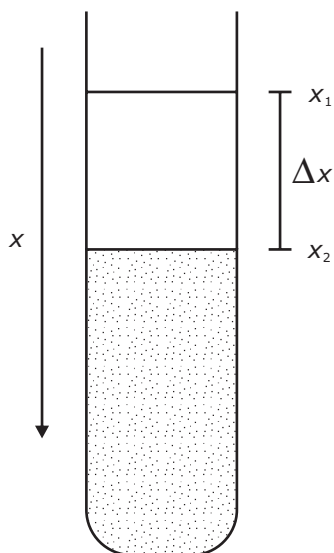


Figura 5.3 – Sedimentação de uma solução coloidal.

Define-se o coeficiente de sedimentação,  $s$ , como sendo a relação entre a velocidade de sedimentação e a aceleração do campo de força que provoca a sedimentação. Para o caso do campo gravitacional pode-se escrever

$$s = \frac{dx/dt}{g}$$

sendo  $dx/dt$  a velocidade de sedimentação e  $g$  a aceleração gravitacional. Para esferas de densidade  $\rho$  que se deslocam num meio de densidade  $\rho_0$ , o coeficiente de sedimentação é obtido por

$$s = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta_0} \quad (5.5)$$

Quando a aceleração do campo de força é constante, como no caso do campo gravitacional, o valor de  $\Delta x$  é facilmente obtido por

$$\Delta x = sg\Delta t \quad (5.6)$$

Combinando as equações (5.5) e (5.6) obtém-se para a sedimentação de esferas

$$\Delta x = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g\Delta t}{9\eta_0} \quad (5.7)$$

Nos sistemas coloidais, a sedimentação por efeito do campo gravitacional é, em geral, muito lenta. Para o estudo da sedimentação de partículas coloidais são empregadas ultracentrífugas capazes de produzir campos de força  $10^5$  vezes mais intensos que o campo gravitacional. O coeficiente de sedimentação de partículas coloidais é da ordem de  $10^{-13}$  s. O coeficiente de sedimentação é, muitas vezes, expresso em *svedbergs*, unidade que corresponde a  $10^{-13}$  s.

### Exemplo 5.1

As partículas de um sol de ouro possuem um raio de 2,0 nm. Calcule o intervalo de tempo necessário para que essas partículas sedimentem 1 cm em água a 20 °C sob a influência do campo gravitacional terrestre. A 20 °C densidade do ouro é de  $19,3 \text{ g.cm}^{-3}$ , a densidade da água é de  $998 \text{ kg.m}^{-3}$  e sua viscosidade é de  $1 \text{ mPa.s}$ . Calcular também qual seria o intervalo de tempo se as partículas possuíssem um diâmetro de  $1 \mu\text{m}$ .

De acordo com a equação (5.7), para partículas de raio igual a 2,0 nm em campo gravitacional,

$$\Delta t = \frac{9\eta_0 \Delta x}{2r^2(\rho - \rho_0)g} = \frac{9 \times 1 \times 10^{-3} \times 0,01}{2 \times (2 \times 10^{-9})^2 \times (19300 - 998) \times 9,81} = 6,27 \times 10^7 \text{ s}$$

Esse tempo equivale a 726 dias. Se considerarmos agora as partículas com raio igual a  $1 \mu\text{m}$ , obtém-se

$$\Delta t = \frac{9 \times 1 \times 10^{-3} \times 0,01}{2 \times (5 \times 10^{-7})^2 \times (19300 - 998) \times 9,81} = 1003 \text{ s}$$

### 5.3 – POTENCIAL ELETROCINÉTICO OU POTENCIAL ZETA

Na zona de separação entre duas fases quimicamente diferentes desenvolve-se uma diferença de potencial elétrico. Nessa região, ocorre uma separação de cargas fazendo com que um dos lados da interface se torne positivamente carregado enquanto o outro adquire carga negativa. Essa diferença de potencial é responsável pelas propriedades dos sistemas, em especial no caso de sistemas em que a relação entre a superfície e o volume é muito elevada, como é o caso dos sistemas coloidais.

A maioria das substâncias, quando em contato com um meio polar, adquirem carga elétrica superficial. Os mecanismos pelos quais essa carga se forma incluem ionização, adsorção de íons e dissolução de íons. A carga superficial afeta a distribuição dos íons no meio

polar, uma vez que íons de carga oposta (contraíons) são atraídos e íons de mesma carga (coíons) são repelidos. Esses fatos, juntamente com a agitação térmica, levam à formação de uma distribuição de cargas tal que, o excesso de contraíons neutraliza a carga adquirida pela superfície.

A formação de carga superficial por mecanismo de ionização ocorre, por exemplo, nas proteínas mediante a ionização dos grupos funcionais  $\text{COO}^-$  ou  $\text{NH}_3^+$ , dependendo do pH do meio. A carga superficial pode também ter origem na adsorção de contraíons. Sólidos em contato com soluções aquosas, geralmente adquirem carga negativa devido a maior facilidade de adsorção dos ânions em relação aos cátions. Isso se explica pelo fato de os cátions serem, normalmente, mais hidratados tendendo a permanecer no seio da solução. Superfícies que já se encontram carregadas por ionização têm tendência a adsorver contraíons. Em alguns casos, é possível que a adsorção de contraíons seja tal que provoque uma inversão de carga da superfície.

Substâncias iônicas podem adquirir carga superficial pela dissolução desigual dos íons que a compõe. Assim, por exemplo, partículas de iodeto de prata podem adquirir carga positiva ou negativa dependendo da existência de um excesso de íons  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Cl}^-$ . A adsorção de moléculas dipolares não contribui para a carga superficial, mas se os dipolos estiverem orientados eles irão contribuir para a estrutura da dupla camada elétrica.

A dupla camada elétrica é formada por uma região interna fixa, que pode incluir os íons adsorvidos, e uma região difusa móvel onde os íons se distribuem de acordo com a influência das forças elétricas e da agitação térmica. O tratamento quantitativo da dupla camada elétrica é bastante complexo. Gouy (1910) e Chapman (1913) apresentaram um tratamento quantitativo para a camada difusa da dupla camada elétrica. Segundo o modelo proposto, a superfície é considerada plana, infinita e uniformemente carregada. Os íons na camada difusa considerados cargas pontuais obedecem a uma distribuição de Boltzmann, e a influência do solvente se resume à sua constante dielétrica.

Vamos designar por  $\Psi_0$  o potencial elétrico na superfície sólida e por  $\Psi$  o potencial elétrico na solução eletrolítica a uma distância  $x$  da superfície. Vamos representar por  $n_+$  e  $n_-$  o número de íons positivos e negativos por unidade de volume na distância em que o potencial elétrico é igual a  $\Psi$ , e por  $n_0$  o número de íons de cada uma das espécies no interior da solução eletrolítica. A energia elétrica potencial para cada uma das espécies iônicas de carga  $z$  é dada por  $ze\Psi$  e  $-ze\Psi$  onde  $e$  corresponde à carga do elétron.

Admitindo que os íons na solução eletrolítica obedecem a uma distribuição de Boltzmann, pode-se escrever:

$$n_+ = n_0 \exp \left[ \frac{-ze\Psi}{kT} \right] \quad \text{e} \quad n_- = n_0 \exp \left[ \frac{ze\Psi}{kT} \right]$$

A densidade de carga líquida, no ponto onde o potencial elétrico é igual a  $\Psi$ , será obtida por

$$\rho = ze(n_+ - n_-)$$

$$\rho = zen_0 \left( \exp \left[ \frac{-ze\Psi}{kT} \right] - \exp \left[ \frac{ze\Psi}{kT} \right] \right)$$

Essa última equação pode também ser escrita

$$\rho = -2zen_0 \sinh \left( \frac{ze\Psi}{kT} \right) \quad (5.8)$$

Por outro lado,  $\Psi$  está relacionado a  $\rho$  pelo equação de Poisson

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (5.9)$$

sendo  $\varepsilon$  a permissividade elétrica.

A combinação das equações (5.8) e (5.9) fornece:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2zen_0}{\varepsilon} \sinh \left( \frac{ze\Psi}{kT} \right) \quad (5.10)$$

A solução dessa equação diferencial, para as condições de contorno do problema, pode ser escrita

$$\Psi = \frac{2kT}{ze} \ln \left( \frac{1 + \gamma \exp[-\kappa x]}{1 - \gamma \exp[-\kappa x]} \right) \quad (5.11)$$

onde

$$\gamma = \frac{\exp[ze\Psi_0/2kT] - 1}{\exp[ze\Psi_0/2kT] + 1} \quad (5.12)$$

e

$$\kappa = \left( \frac{2e^2 \bar{N} cz^2}{\varepsilon kT} \right)^{1/2} \quad (5.13)$$

Lembrando que  $\varepsilon = D\varepsilon_0$ , onde  $D$  é a constante dielétrica do solvente e  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo, que a força iônica é definida por  $I = \sum c_i z_i^2 / 2$ , e substituindo a carga de um mol de elétrons pelo faraday,  $\bar{N}e = F$ , a equação (5.13) pode ser escrita

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{D\varepsilon_0 RT}{2\rho F^2 I} \right)^{1/2} \quad (5.14)$$

O valor  $1/\kappa$  é denominado de espessura da camada difusa da dupla camada elétrica.

### Exemplo 5.2

Estimar a espessura da camada difusa da dupla camada elétrica que se estabelece a 20 °C quando um sólido adquire carga elétrica positiva ao ser mergulhado em solução de: a) KCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup> em água; b) KCl 0,0001 mol.L<sup>-1</sup> em água; c) KCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup> em etanol ( $D = 24$ ); d) CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup> em água.

Considerando o KCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, teremos uma força iônica igual a

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} \times (0,01 \times 1^2 + 0,01 \times 1^2) = 0,01$$

Aplicando a equação (5.14), obtém-se

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{D\varepsilon_0 RT}{2\rho F^2 I} \right)^{1/2} = \left( \frac{80 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 8,314 \times 293}{2 \times 1000 \times (96500)^2 \times 0,01} \right)^{1/2} = 3,04 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Para o KCl 0,0001 mol.L<sup>-1</sup>, o cálculo é semelhante, resultando

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{D\varepsilon_0 RT}{2\rho F^2 I} \right)^{1/2} = \left( \frac{80 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 8,314 \times 293}{2 \times 1000 \times (96500)^2 \times 0,0001} \right)^{1/2} = 3,04 \times 10^{-8} \text{ m}$$

Considerando a solução de KCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup> em etanol, cuja densidade é igual a 970 kg.m<sup>-3</sup>, podemos escrever

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{D\varepsilon_0 RT}{2\rho F^2 I} \right)^{1/2} = \left( \frac{24 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 8,314 \times 293}{2 \times 970 \times (96500)^2 \times 0,01} \right)^{1/2} = 1,69 \times 10^{-9} \text{ m}$$



A rigor, a concentração deveria ser expressa em mol.kg<sup>-1</sup>, o que daria 0,0103 mol.kg<sup>-1</sup>. A diferença é bastante pequena e resulta numa espessura da camada difusa igual a 1,67×10<sup>-9</sup> m.

A força iônica do CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup> é igual a 0,03, portanto

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{D\epsilon_0 RT}{2\rho F^2 I} \right)^{1/2} = \left( \frac{80 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 8,314 \times 293}{2 \times 1000 \times (96500)^2 \times 0,03} \right)^{1/2} = 1,76 \times 10^{-9} \text{ m}$$

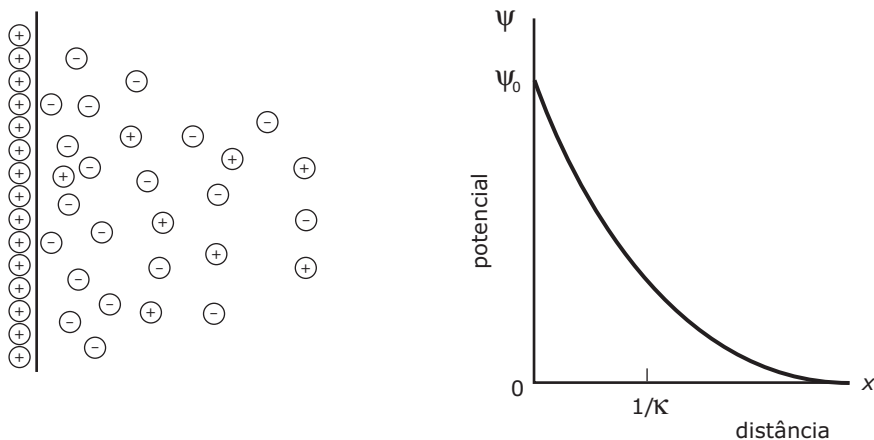
Se  $ze\Psi_0/kT \ll 1$ , pode-se utilizar a aproximação de Debye-Hückel

$$\exp \left[ \frac{ze\Psi_0}{2kT} \right] \approx 1 + \frac{ze\Psi_0}{2kT}$$

o que permite simplificar as equações (5.12) e (5.13), resultando

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (5.15)$$

A Figura 5.4 mostra a variação do potencial elétrico com a distância da superfície. Quando a distância é igual a  $1/\kappa$ , o potencial elétrico se reduz de um fator exponencial, ou seja,  $e^{-1}$ , o que corresponde a 37 %. O parâmetro  $1/\kappa$  é denominado de espessura da camada difusa, à semelhança da espessura da atmosfera iônica na Teoria de Debye-Hückel.



**Figura 5.4** – A camada difusa da dupla camada elétrica.

O modelo de camada difusa aplica-se quando os íons são considerados como cargas pontuais. No entanto, os íons possuem dimensões que os impedem de se aproximar da superfície de uma distância menor que o seu raio hidratado sem que sejam especificamente adsorvidos. Levando isso em consideração, Stern (1924) propôs um modelo de dupla camada elétrica dividida em duas partes por um plano situado a uma distância da superfície igual ao raio do íon hidratado. Esse plano é denominado de plano de Stern e separa a camada fixa, junto à superfície do sólido, da camada difusa móvel situada na solução eletrolítica. O potencial elétrico correspondente ao plano de Stern é representado por  $\Psi_d$ . A estrutura da dupla camada de Stern é mostrada em detalhe na Figura 5.5. A distância do plano de Stern à superfície é representada pela letra  $\delta$ . A uma distância um pouco maior que  $\delta$ , situa-se o chamado plano de cisalhamento, correspondente à superfície de separação entre a camada móvel e a camada difusa. Essa superfície, devido às dimensões dos íons, não corresponde exatamente ao plano de Stern como mostrado na Figura 5.5. O potencial no plano de cisalhamento é denominado de potencial eletrocinético ou potencial zeta, sendo representado pela letra grega  $\zeta$ . Embora haja uma pequena diferença entre o potencial de Stern,  $\Psi_d$ , e o potencial zeta,  $\zeta$ , os dois podem ser considerados iguais na maioria dos casos. A localização exata do plano de cisalhamento, que é uma região com rápidas variações de viscosidade, é uma questão bastante difícil no estudo da dupla camada elétrica.

Normalmente a adsorção de contraíons predomina sobre a adsorção de coíons e o resultado corresponde à situação mostrada na Figura 5.5. No caso de contraíons polivalentes ou com propriedades surfactantes pode ocorrer a reversão de carga na camada de Stern fazendo com que  $\Psi_0$  e  $\Psi_d$  possuam sinais opostos como representado na Figura 5.6(a). A adsorção de coíons surfactantes pode levar à situação representada na Figura 5.6(b) onde  $\Psi_d > \Psi_0$ .

O potencial elétrico  $\Psi_0$  pode ser relacionado à densidade de carga na superfície igualando a mesma à carga líquida na camada difusa e aplicando uma distribuição de Poisson-Boltzmann.

$$\sigma_0 = -\int_0^{\infty} \rho dx$$

de onde se obtém

$$\sigma_0 = (8n_0 D \epsilon_0 kT)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\Psi_0}{kT}\right) \quad (5.16)$$

expressão que, para baixos potenciais, se reduz a

$$\sigma_0 = D\epsilon_0 \kappa \Psi_0 \quad (5.17)$$

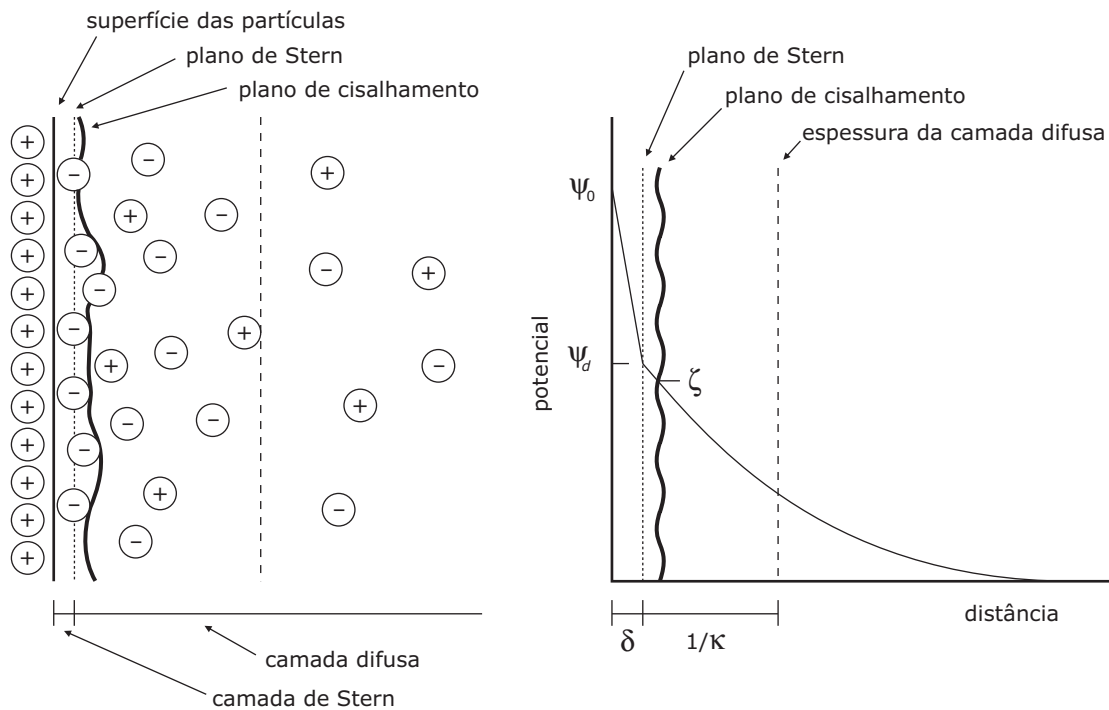


Figura 5.5 – Estrutura da dupla camada elétrica de acordo com o modelo de Stern.

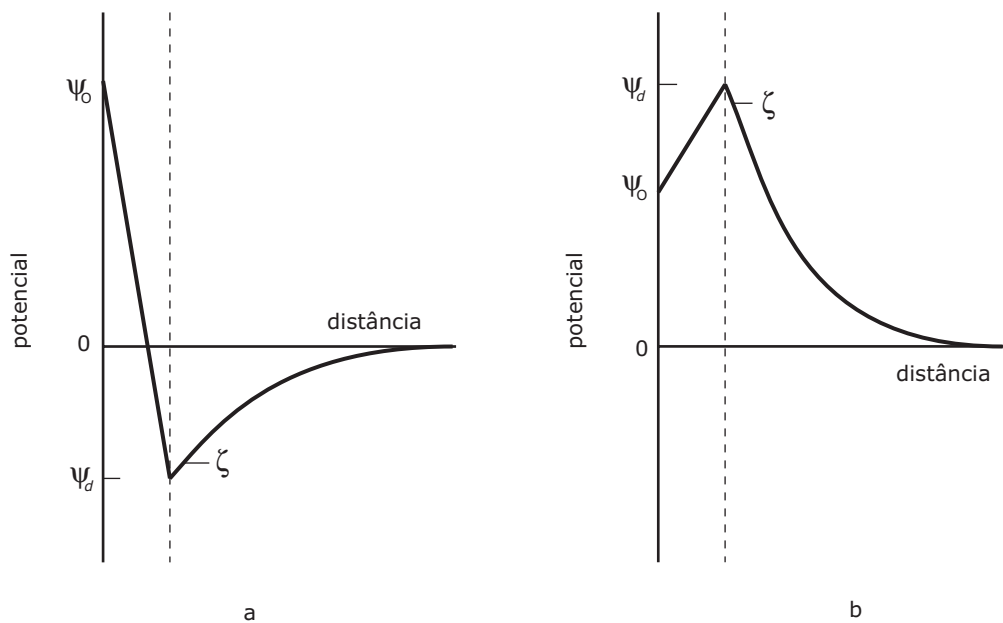


Figura 5.6 – a) Adsorção de contraíons provocando reversão de carga. b) Adsorção de coíons.

### Exemplo 5.3

Uma superfície plana de um certo material sólido, em contato com uma solução de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, forneceu experimentalmente um potencial eletrocinético de 30 mV a 20 °C. Admitindo que a constante dielétrica da água seja igual a 80 nessa temperatura, estime a carga de superfície no plano de cisalhamento da dupla camada elétrica.

Calcula-se, inicialmente, a espessura da camada difusa da dupla camada elétrica utilizando a equação (5.14).

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{D\varepsilon_0 RT}{2\rho F^2 I} \right)^{1/2} = \left( \frac{80 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 8,314 \times 293}{2 \times 1000 \times (96500)^2 \times 0,1} \right)^{1/2} = 9,63 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\kappa = 1,04 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$$

A carga de superfície é obtida pela equação (5.17), considerando  $\Psi_0 \approx \xi$

$$\sigma_0 = D\varepsilon_0 \kappa \Psi_0 = 80 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 1,04 \times 10^9 \times 30 \times 10^{-3} = 2,21 \times 10^{-2} \text{ C.m}^{-2}$$

## 5.4 – EFEITOS ELETROKINÉTICOS

A existência da dupla camada elétrica faz com que partículas coloidais apresentem os chamados efeitos eletrocinéticos: eletroforese, eletro-osmose, potencial de escoamento, e potencial de sedimentação. Desses fenômenos, a eletroforese é o mais importante por suas aplicações práticas e por isso mesmo tem sido o mais estudado. A eletro-osmose e o potencial de escoamento têm sido menos estudados e o potencial de sedimentação é raramente estudado devido às dificuldades experimentais.

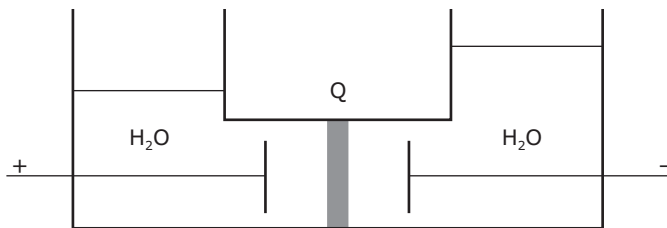
Várias técnicas têm sido desenvolvidas para o estudo da eletroforese. Quando o material a ser estudado é constituído por uma suspensão ou emulsão estável de partículas visíveis ao microscópio, o comportamento eletroforético pode ser observado diretamente. O método é denominado *eletroforese de partículas* e a célula de eletroforese é constituída por um tubo horizontal com eletrodos em suas extremidades. As medidas eletroforéticas são experimentalmente complicadas devido à ocorrência simultânea de eletro-osmose. A eletroforese de partículas é útil como técnica de caracterização de bactérias, vírus e células sanguíneas.

Uma técnica alternativa para o estudo da eletroforese é a *eletroforese de fronteira móvel*, que consiste no estudo do deslocamento da zona de separação entre uma dispersão coloidal e o meio disperso puro. O método da fronteira móvel de Tiselius é útil para a

determinação de mobilidades eletroforéticas e identificação de macromoléculas dissolvidas, especialmente proteínas.

A *eletroforese de zona* faz uso de um suporte relativamente inerte constituído por um sólido ou gel evitando perturbações que seriam causadas por convecção. O método tem a vantagem de utilizar pequenas quantidades de amostra e permitir a completa separação de componentes eletroforéticamente distintos. O método é usado, predominantemente, como uma técnica analítica. Inicialmente foi utilizado o papel-filtro como suporte. Aperfeiçoamentos experimentais fazem uso de outros materiais, como acetato de celulose, amido e gel de poliacrilamida, que permitem uma melhor separação dos componentes.

Para exemplificar a eletro-osmose considere-se um dispositivo como o mostrado na Figura 5.7 constituído de dois compartimentos cheios com água e separados por um tampão poroso de quartzo. Em cada um dos compartimentos é introduzido um eletrodo e entre os eletrodos se aplica uma diferença de potencial. Como consequência da dupla camada elétrica que se forma entre o quartzo e a água, um fluxo de água se estabelece através do tampão poroso, em direção ao compartimento catódico, até que a diferença de pressão devido ao desnível do líquido nos dois compartimentos seja suficiente para impedir o fluxo líquido. Se o nível de líquido for mantido igual nos dois compartimentos, um fluxo contínuo de líquido será estabelecido. No caso da interface quartzo-água, o quartzo se carrega negativamente e a camada difusa móvel adquire carga positiva. Por essa razão o deslocamento do líquido se dá em direção ao eletrodo negativo. O fenômeno é conhecido como eletro-osmose e engloba tanto o movimento de líquidos através de tampões porosos como através de tubos capilares. Um tampão poroso pode ser considerado como um conjunto de tubos capilares.



**Figura 5.7** – Eletro-osmose utilizando um tampão poroso de quartzo (Q).

O fenômeno inverso ao da eletro-osmose é denominado potencial de escoamento consiste em forçar a passagem de um líquido através de um tampão poroso com o consequente desenvolvimento de uma diferença de potencial entre dois eletrodos colocados em lados opostos do tampão. Esse efeito foi observado, primeiramente, por Quincke (1859) medindo o potencial elétrico entre dois eletrodos quando líquido era forçado através de um diafragma de argila ou de um tubo capilar.

Partículas coloidais, quando em suspensão num meio dispersante, apresentam carga elétrica correspondente à carga adquirida pela partícula mais a carga elétrica correspondente à camada fixa da dupla camada elétrica. Quando submetidas a um campo elétrico, essas

partículas se deslocam na direção determinada pela carga da partícula. O fenômeno é denominado eletroforese e ao fenômeno inverso, ou seja, o desenvolvimento de um potencial elétrico quando partículas sedimentam por efeito de um campo de força é chamado potencial de sedimentação ou efeito Dorn.

A intensidade dos efeitos electrocinéticos depende da carga elétrica da porção móvel da dupla camada elétrica, e essa por sua vez depende do potencial zeta. Os efeitos electrocinéticos dependem da magnitude do potencial zeta e são afetados por todos os fatores que tenham influência sobre o potencial zeta.

## 5.5 – TEORIA ELETROKINÉTICA

Os fenômenos electrocinéticos dependem da natureza da camada móvel da dupla camada elétrica e podem ser interpretados em termos de potencial zeta e densidade de carga na superfície de cisalhamento. O objetivo aqui é determinar uma relação entre mobilidade electroforética e potencial zeta.

Para superfícies curvas, a forma da dupla camada elétrica pode ser descrita em termos de um parâmetro adimensional,  $\kappa a$ , onde  $a$  é o raio da partícula coloidal. O parâmetro  $\kappa a$  é o raio de curvatura da dupla camada elétrica. Quando  $\kappa a$  é pequeno, a partícula pode ser considerada pontual. Quando o valor de  $\kappa a$  é elevado, a dupla camada pode ser considerada plana.

Vamos supor, inicialmente, que  $\kappa a$  seja suficientemente pequeno para que a partícula seja tratada como uma carga pontual e que a Lei de Stokes seja válida. Quando a partícula se desloca com velocidade constante, a força elétrica causadora do movimento é igual à resistência viscosa oferecida pelo meio.

$$Q_E E = 6\pi\eta_0 v_E a \quad (5.18)$$

onde  $Q_E$  é a carga da partícula,  $E$  é o gradiente de potencial,  $\eta$  é a viscosidade do meio e  $v_E$  é a velocidade electroforética da partícula. Lembrando que a mobilidade electroforética é definida por  $u_E = v_E/E$ , a equação (5.18) pode ser escrita

$$u_E = \frac{Q_E}{6\pi\eta_0 a} \quad (5.19)$$

O potencial zeta é definido como o potencial, no plano de cisalhamento, resultante das cargas  $+Q_E$  da parte fixa e  $-Q_E$  da parte móvel da dupla camada elétrica.

$$\zeta = \frac{Q_E}{4\pi D\epsilon_0 a} - \frac{Q_E}{4\pi D\epsilon_0 \left(a + \frac{1}{\kappa}\right)}$$

$$\zeta = \frac{Q_E}{4\pi D\epsilon_0 a (1 + \kappa a)} \quad (5.20)$$

Desprezando  $\kappa a$  como parcela na equação (5.20) e substituindo o valor obtido para  $Q_E$  na equação (5.19), obtém-se a equação de Hückel

$$u_E = \frac{\zeta D\epsilon_0}{1,5\eta_0} \quad (5.21)$$

A equação de Hückel não se aplica à eletroforese de partículas em meio aquoso mas encontra aplicação na eletroforese em meios não-aquosos de baixa condutividade.

Quando  $\kappa a$  possuir um valor elevado, em substituição à equação de Hückel, deve-se utilizar a equação de Smoluchowski

$$u_E = \frac{\zeta D\epsilon_0}{\eta_0} \quad (5.22)$$

No caso da eletro-osmose, para um capilar de seção transversal igual a  $A$  para o qual  $\kappa a$  possui um valor elevado, a vazão volumétrica é obtida pela aplicação da equação de Smoluchowski.

$$\phi_V = v_E A = \frac{\zeta D\epsilon_0 EA}{\eta_0} \quad (5.23)$$

#### Exemplo 5.4

Em um aparelho de microeletroforese, uma partícula esférica de raio igual a  $3 \times 10^{-4}$  mm dispersa em uma solução de KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  gastou 12 segundos para percorrer uma distância de  $96 \mu\text{m}$  sob um gradiente de potencial de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ . A viscosidade do solvente é igual a  $9 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$ . Calcular: a) a mobilidade eletroforética da partícula; b) a espessura da dupla camada difusa; c) o potencial eletrocinético da partícula.

A mobilidade eletroforética é igual a

$$\mu_E = \frac{v}{E} = \frac{96 \times 10^{-6} / 12}{1000} = 8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

A espessura da camada difusa é dada por

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{D\epsilon_0 RT}{2\rho F^2 I} \right)^{1/2} = \left( \frac{80 \times 8,854 \times 10^{-12} \times 8,314 \times 293}{2 \times 1000 \times (96500)^2 \times 0,1} \right)^{1/2} = 9,63 \times 10^{-10} \text{ m}$$

O potencial zeta é igual a

$$\zeta = \frac{\mu_E \eta_0}{D\epsilon_0} = \frac{8 \times 10^{-9} \times 9 \times 10^{-4}}{80 \times 8,854 \times 10^{-12}} = 10,16 \times 10^{-3} \text{ V}$$

### Exemplo 5.5

Avaliar o fluxo e a vazão de água causada pela eletrosmose quando uma diferença de potencial de 50 V é aplicada aos extremos de um tubo capilar de vidro com 1,25 cm de comprimento e 0,083 cm de diâmetro. O potencial eletrocinético do vidro é de -0,050 V; a constante dielétrica da água é igual a 80 e seu coeficiente de viscosidade é igual a 0,001 Pa.s.

De acordo com a equação (5.23)

$$J = \frac{\phi_V}{A} = \frac{\zeta D\epsilon_0}{\eta_0} = \frac{0,050 \times 80 \times 8,854 \times 10^{-12} \times \frac{50}{1,25 \times 10^{-2}}}{0,001} = 1,42 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$$

$$\phi_V = 1,42 \times 10^{-4} \times \left( \frac{8,3 \times 10^{-4}}{2} \right) \pi = 7,68 \times 10^{-11} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$$

## 5.6 – DISPERSÕES COLOIDAIS

Dispersões coloidais são sistemas bifásicos nos quais uma das fases encontra-se no estado coloidal. As dispersões coloidais são classificadas de acordo com a natureza da fase dispersa e do meio dispersante. Tanto o meio dispersante como a fase dispersa podem estar no estado sólido, líquido ou gasoso. As combinações possíveis levam a um total de oito tipos de dispersões coloidais, uma vez que não se pode ter fase dispersa e meio dispersante simultaneamente na fase gasosa pois isso resultaria em uma solução verdadeira. No Quadro 5.1 são apresentados os diversos tipos de dispersões coloidais com exemplos de cada um deles.

Das dispersões coloidais, as mais importantes são os sóis, os géis, as emulsões e as espumas. Iremos examinar cada um desses tipos.



**QUADRO 5.1 – TIPOS DE DISPERSÕES COLOIDAIS**

<b>Dispersante</b>	<b>Disperso</b>	<b>Tipo de dispersão e exemplos</b>
Gás	líquido	Aerossol líquido (nuvens)
	sólido	Aerossol sólido (fumaça)
Líquido	gás	Espuma
	líquido	Emulsão (leite)
	sólido	Sol e gel (argirol, gelatina)
Sólido	gás	Espuma sólida (isopor)
	líquido	Emulsão sólida (pérola)
	sólido	Suspensão sólida (plásticos pigmentados)

### 5.7 – ESTABILIDADE DAS DISPERSÕES COLOIDAIS

Devido à grande superfície específica apresentada pelas partículas, as dispersões coloidais possuem elevada energia de Gibbs de superfície. A aglutinação das partículas, diminuindo a superfície total da fase dispersa é um processo que ocorre com diminuição da energia de Gibbs sob condição de temperatura e pressão constantes. Trata-se pois de um processo termodinamicamente espontâneo, e por essa razão as dispersões coloidais são sistemas termodinamicamente instáveis. A aglutinação das partículas para formar agregados maiores é denominada coagulação.

Quando se comparam as dispersões coloidais, verifica-se que umas permanecem sem precipitar por maior tempo que outras. Em outras palavras se pode dizer que umas são mais estáveis que outras. O critério de estabilidade relativa das dispersões coloidais é, meramente, um critério cinético baseado no tempo que a dispersão permanece sem precipitar. Diz-se que uma dispersão coloidal é estável quando ela permanece por um longo tempo no estado coloidal sem apresentar precipitação e diz-se que ela é instável quando a precipitação ocorre pouco tempo após o preparo da dispersão.

### 5.8 – O MECANISMO DA PRECIPITAÇÃO

As partículas em suspensão estão em contínuo movimento, denominado movimento Browniano, e, como consequência se aproximam e se afastam entre si com o passar do tempo. Entre as partículas ocorrem interações devido a dois tipos de forças: forças atrativas de van der Waals do tipo London e forças de repulsão de natureza eletrostática e estérica dando origem ao que se chama pressão de disjunção.

As forças de repulsão eletrostáticas têm sua origem nas camadas difusas da dupla camada elétrica. As forças de repulsão estéricas ocorrem entre partículas que têm a sua superfície recoberta por moléculas adsorvidas portadoras de cadeias longas. Essas cadeias fazem com que a partícula tenha a forma de uma esfera da qual saem filamentos em variadas direções.

Se os filamentos são compatíveis com o meio dispersante, eles se repelem mutuamente provocando uma notável repulsão entre as partículas a distâncias equivalentes ao comprimento da cadeia.

Se durante a aproximação das partículas, as forças de repulsão são suficientemente fortes, as partículas se repelem antes de se aproximarem o suficiente para que as forças atrativas se tornem efetivas, fazendo com que não haja aglutinação. Se, por outro lado, as forças de repulsão são fracas, as partículas podem aproximar-se o suficiente para que as forças atrativas se tornem efetivas provocando a aglutinação das mesmas.

A maior ou menor velocidade com que uma dispersão coloidal irá precipitar depende do predomínio estatístico de um ou de outro desses tipos de forças.

Por outro lado, é preciso considerar que a solvatação das partículas desempenha um papel importante na estabilidade das mesmas. A adsorção de moléculas de solvente cria uma barreira de proteção ao redor da partícula tornando difícil a aglutinação e fazendo com que a dispersão se torne mais estável.

## 5.9 – ESTABILIDADE DOS SÓIS LIOFÓBICOS

Sóis são dispersões coloidais onde a fase dispersa é um sólido e o meio dispersante é um líquido. Distinguem-se dois tipos de sóis dependendo da afinidade entre a fase dispersa, ou dispersóide, e o meio dispersante. Não havendo afinidade entre dispersóide e dispersante o sol é chamado de liofóbico. Havendo afinidade entre dispersóide e dispersante o sol é chamado de liofílico. No caso particular em que o meio dispersante é água utilizam-se os termos hidrofóbico e hidrofílico.

A teoria da estabilidade dos sóis liofóbicos foi desenvolvida por Derjaguin e Landau e, independentemente, por Verwey e Overbeek, sendo conhecida como Teoria DLVO. Trata-se de uma teoria quantitativa que leva em conta um balanço entre as forças de repulsão, entre as partículas devido à dupla camada elétrica e as forças de atração de van der Waals.

A energia potencial de repulsão das duplas camadas entre partículas de raio  $a$  é dada por

$$V_{rep} = + \frac{Aa^2 \zeta^2}{R} \exp(-s/\kappa) \quad (5.24)$$

onde  $A$  é uma constante de proporcionalidade,  $R$  é a distância entre os centros das partículas,  $s$  é a distância entre as superfícies das duas partículas e  $\kappa$  é a espessura da dupla camada elétrica que pode ser obtida por uma expressão como a obtida pela Teoria de Debye-Hückel para o cálculo da espessura da atmosfera iônica

$$\kappa = \left( \frac{2 \rho F^2 I}{D \epsilon_0 RT} \right)^{1/2}$$

sendo  $\rho$  a densidade da solução e  $I$  a sua força iônica.

A equação (5.24) é válida para partículas pequenas com dupla camada espessa ( $a \ll \kappa$ ). No caso em que a dupla camada é pouco espessa ( $a \gg \kappa$ ), a equação (5.24) deve ser substituída por

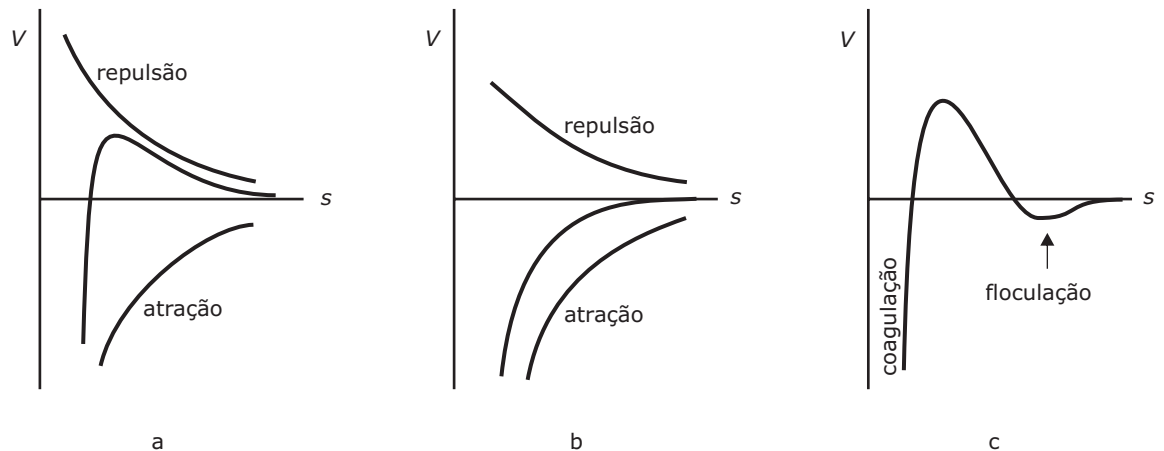
$$V_{rep} = + \frac{1}{2} Aa \zeta^2 \ln[1 + \exp(-s/\kappa)] \quad (5.25)$$

A energia potencial de atração é inversamente proporcional à distância entre as superfícies das duas partículas, sendo dada por uma expressão do tipo

$$V_{atr} = - \frac{B}{s} \quad (5.26)$$

A energia potencial resultante é a soma das energias potenciais correspondentes às forças de repulsão e de atração como mostrado na Figura 5.8.

Dependendo da variação das forças de atração e de repulsão com a distância de separação das superfícies das partículas, três tipos de comportamento podem ser observados. No primeiro caso, correspondente à Figura 5.8a, a curva resultante mostra que, com a diminuição da distância de separação há um acréscimo na energia potencial, devido às forças de repulsão passando por um máximo, seguido por um decréscimo na região em que predominam as forças de atração. Esse máximo age como uma barreira de energia potencial impedindo que as partículas se aproximem para formar agregados maiores. A intensidade desse máximo irá determinar a maior ou menor estabilidade da dispersão, uma vez que as partículas terão de vencer essa barreira de energia potencial para poder se agregar e precipitar.



**Figura 5.8** – Energia potencial em função da distância de separação das superfícies das partículas coloidais: a) dispersão estável; b) dispersão instável; c) comportamento observado sob força iônica elevada.

No caso representado na Figura 5.8b, a energia potencial resultante não apresenta um máximo, mas sim decresce continuamente mostrando um claro predomínio das forças de atração. Nesse caso a dispersão é instável e irá coagular rapidamente, pois quanto mais as partículas se aproximam menor a energia potencial do sistema.

Sob condições de força iônica elevada, a energia potencial resultante pode apresentar um mínimo secundário como mostrado na Figura 5.8c. Nesse caso, o efeito estabilizador desse mínimo causa o que se chama de floculação. As partículas se agregam formando flocos que não chegam a precipitar. O sistema floculado pode facilmente retornar ao estado coloidal por agitação, uma vez que o mínimo secundário não é muito acentuado. A floculação se distingue da coagulação pois nessa última ocorre a agregação irreversível das partículas com a consequente precipitação.

Os fatores capazes de afetar os valores do potencial zeta,  $\zeta$ , e a espessura da dupla camada elétrica,  $1/\kappa$ , terão influência sobre a estabilidade dos sóis liofóbicos. A força iônica pode ser aumentada pela adição de íons à solução, especialmente aqueles que possuem carga elevada. No caso de coloides hidrofóbicos, a eficiência dos agentes floculantes pode ser prevista com base na regra empírica de Schulze-Hardy. Segundo essa regra, os íons mais efetivos para provocar a floculação são os de carga oposta à da partícula e, particularmente, os de carga elevada. Assim é que o  $Al^{3+}$  é um agente floculante muito eficiente para partículas carregadas negativamente. A influência da força iônica na floculação e coagulação de sóis liofóbicos pode ser observada no delta dos rios, que se formam em consequência da precipitação de partículas coloidais no encontro da água do rio com a água salgada do mar.

Os sóis liofóbicos apresentam tensão superficial e viscosidade aproximadamente igual a do meio dispersante. São pouco estáveis, muito sensíveis à adição de eletrólitos e uma vez precipitados a reversão ao estado coloidal é muito difícil.

## 5.10 – ESTABILIDADE DOS SÓIS LIOFÍLICOS

A estabilidade dos sóis liofílicos está muito relacionada à dupla camada elétrica e à solvatação dos mesmos. No sóis liofílicos a solvatação é muito intensa formando uma película, pelo menos monomolecular, de moléculas do dispersante em torno das partículas. Esta película age como uma blindagem, impedindo que as partículas se aproximem o suficiente para que as forças de van der Waals se tornem efetivas. Como consequência, os sóis liofílicos são muito mais estáveis que os sóis liofóbicos.

Fica evidente que uma diminuição na solvatação das partículas torna essas dispersões menos estáveis podendo levar à floculação e posterior precipitação. A diminuição da solvatação pode ser conseguida pela adição ao sistema de substâncias ávidas pelo meio dispersante. Essas substâncias podem ser íons ou compostos moleculares. A precipitação de sóis liofílicos pela adição de sais é denominada *salting-out*. A efetividade dos íons em provocar o *salting-out* é dada pela série de Hofmeister:  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+ > Rb^+ > Cs^+ > citrato^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > I^- > CNS^-$ . O cloreto de amônio, devido à sua alta solubilidade, é muito utilizado para precipitar proteínas em soluções aquosas. A

adição de compostos moleculares pode também ser utilizada para diminuir a solvatação de coloides liofílicos. Acetona ou álcool são utilizados no caso de soluções aquosas e éter de petróleo para soluções benzênicas.

Sóis liofílicos podem ser utilizados para aumentar a estabilidade de sóis liofóbicos. Material liofílico solúvel é adicionado e adsorvido na superfície das partículas hidrofóbicas constituindo o que se chama de *agente protetor*. O mecanismo de proteção é complexo e envolve interações das duplas camadas elétricas, forças de van der Waals e estabilização estérica.

Em certos casos, as dispersões coloidais são tornadas mais sensíveis à agregação pela adição de pequenas quantidades de material que, se utilizado em grandes quantidades atua como agente estabilizante. A isso se denomina *sensitização*. Quando as partículas e o aditivo possuem cargas opostas, a *sensitização* ocorre quando a concentração de aditivo for tal que haja neutralização da carga das partículas. Uma concentração maior do aditivo causaria uma reversão de carga levando à estabilização. Em baixas concentrações, aditivos tensoativos formam uma monocamada adsorvida de moléculas orientadas com a parte liofóbica para fora, causando *sensitização* do sol. Em concentrações mais elevadas de aditivo, uma segunda camada com orientação contrária é adsorvida causando proteção. Aditivos de cadeia longa como a gelatina podem causar uma floculação incipiente pelo fato de suas cadeias se ligarem a duas ou mais partículas do coloide.

Os sóis liofóbicos são muito solvatados, apresentam baixa tensão superficial e elevada viscosidade. São bastante estáveis, pouco sensíveis à adição de eletrólitos e a reversão ao estado coloidal após a precipitação é fácil.

## 5.11 – GÉIS

Alguns sóis liofílicos, quando submetidos a certas condições, podem aprisionar mecanicamente uma grande quantidade do meio dispersante fazendo com que o sistema adquira uma consistência mais ou menos rígida. Esse fenômeno é denominado de *gelificação* e a dispersão resultante recebe o nome de *gel*.

Sóis liofílicos, cujas partículas possuem a forma de filamentos, geralmente produzem géis. Ao ocorrer a gelificação, as partículas coloidais se ligam umas às outras formando estruturas denominadas *crystalitos*, responsáveis pelo aprisionamento do meio dispersante. Dependendo das forças de ligação entre as partículas coloidais os géis são classificados em estáveis, meta-estáveis e instáveis. Em um gel estável as forças de ligação entre as partículas são de natureza covalente como ocorre com a sílica-gel. Nos géis metaestáveis, como é o caso das proteínas, as partículas se ligam por pontes de hidrogênio. Nos géis instáveis, como as argilas, as ligações ocorrem por forças de van der Waals.

Em alguns géis pode ocorrer a remoção do meio dispersante deixando uma estrutura altamente porosa como é o caso da sílica-gel. Esses géis são denominados de *xerogéis*. Certos géis apresentam propriedades interessantes como a *embebição* que consiste no inchamento pela absorção do dispersante e a *sinérese* que é a exsudação do meio dispersante.

A formação de um coágulo sanguíneo é um processo de gelificação de moléculas de proteínas formando um esqueleto fibroso que retém mecanicamente o soro e outras partículas do sangue. Posteriormente, por sinérese, os restos de soro são expulsos do coágulo.

Uma propriedade importante apresentada por alguns géis é a chamada *tixotropia*. A tixotropia é um fenômeno reológico, dependente do tempo, que consiste numa diminuição da viscosidade de um gel quando se aplica ao mesmo uma tensão de cisalhamento crescente. Quando o sistema é deixado em repouso ele volta para a sua estrutura original. A tixotropia nada mais é que uma transformação reversível entre o gel e o sol. Essa propriedade é importante em tintas e em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Soluções de polímeros são, em geral, tixotrópicas. A propriedade oposta da tixotropia é denominada de *reopexia* e consiste num aumento da viscosidade de um gel quando se aplica ao mesmo uma tensão de cisalhamento crescente.

## 5.12 – EMULSÕES

Emulsões são dispersões coloidais onde tanto a fase dispersa como o meio dispersante são líquidos. As partículas da fase dispersa chegam a atingir dimensões da ordem de  $10\ \mu\text{m}$ . Um dos componentes das emulsões é, geralmente, a água e o outro componente é designado genericamente por óleo. Distinguem-se dois tipos de emulsões: as emulsões *óleo em água*, em que a fase dispersa é o óleo; e as emulsões *água em óleo*, em que a fase dispersa é a água. As emulsões apresentam grande semelhança com os sóis liofílicos.

As emulsões apresentam um número considerável de aplicações práticas incluindo alimentos, preparações farmacêuticas, cosméticos, defensivos agrícolas e produtos betuminosos. O conhecimento empírico das emulsões é bem maior que o conhecimento teórico que se dispõe sobre as mesmas.

A aparência visual das emulsões depende do efeito de dispersão da luz causada pelas gotículas coloidais. Para gotículas grandes a aparência das emulsões é branca leitosa, e para um tamanho decrescente de gotículas passam a ser branco-azuladas, cinza-translúcidas e transparentes.

A propriedade mais importante das emulsões é, sem dúvida, a estabilidade. O termo estabilidade está relacionado a três fenômenos: sedimentação, coagulação e quebra da emulsão devido à coalescência dos glóbulos que formam a fase dispersa. A sedimentação é uma consequência da diferença de densidades entre as duas fases e não necessita ser acompanhada por coagulação. As colisões entre os glóbulos leva à coagulação da emulsão e pode ser seguida por coalescência com a formação de glóbulos maiores. Eventualmente, a fase dispersa pode se separar completamente do meio dispersante formando uma fase contínua.

Se uma emulsão é preparada a partir de líquidos puros sua estabilidade será muito pequena, especialmente se a quantidade da fase dispersa for elevada. A estabilidade das emulsões é grandemente aumentada pela adição de *emulsificantes*, substâncias que adicionadas a líquidos imiscíveis permitem a formação de emulsões estáveis contendo grande quantidade

de fase dispersa. Os emulsificantes podem ser classificados em três categorias: surfactantes, materiais de origem natural e sólidos finamente divididos.

A função do agente emulsificante é facilitar a emulsificação e aumentar a estabilidade da emulsão. O emulsificante forma um filme adsorvido aos glóbulos da fase dispersa evitando assim a coagulação e a coalescência. O mecanismo de estabilização é complexo e depende do tipo de emulsão. De um modo geral, pode-se dizer que os fatores que determinam a coagulação são os mesmos que determinam a estabilidade dos sóis. A estabilidade das emulsões é favorecida por:

- a) Baixa tensão interfacial: a adsorção de surfactantes produz um abaixamento da tensão interfacial com conseqüente aumento da estabilidade das emulsões.
- b) Filme interfacial forte e elástico: no caso de emulsões estabilizadas por proteínas, forma-se um filme que protege mecanicamente as partículas sem que haja redução da tensão interfacial. Sólidos finamente divididos também podem se agregar na interface óleo-água promovendo estabilidade. É importante que o filme formado tenha resistência mecânica e elasticidade para poder se recuperar de perturbações localizadas.
- c) Repulsão das duplas camadas elétricas: a repulsão das duplas camadas elétricas é um importante mecanismo de estabilização das emulsões.
- d) Pequeno volume relativo da fase dispersa: as emulsões se tornam mais estáveis quando o volume relativo da fase dispersa é pequeno. Aumentando o volume da fase dispersa a estabilidade se torna menor e a tendência da fase dispersa é tornar-se o meio dispersante. No entanto, se a fase dispersa for constituída por esferas de tamanhos desiguais, é possível preparar emulsões cujo volume da fase dispersa atinge 74 %.
- e) Distribuição uniforme do tamanho dos glóbulos: glóbulos maiores são mais estáveis que os menores por possuir menor energia de Gibbs. A tendência dos glóbulos maiores é crescer absorvendo os menores desestabilizando a emulsão. Se os glóbulos apresentarem uma distribuição uniforme de tamanho esse efeito será menos acentuado.
- f) Elevada viscosidade: para que a coagulação ocorra é necessário que os glóbulos se desloquem e colidam no meio dispersante. Se a viscosidade do dispersante for elevada o deslocamento dos glóbulos é retardado e a emulsão se torna mais estável.

Nem sempre o interesse se situa em produzir emulsões estáveis. Existem casos em que se busca exatamente o contrário, ou seja, a destruição ou quebra da emulsão. Um exemplo disso é a obtenção da manteiga a partir do leite e a quebra das emulsões óleo-água obtida nos poços de petróleo. A quebra de uma emulsão pode ser conseguida pela destruição química do emulsificante (adição de vinagre para talhar o leite), por mudança de temperatura

(resfriamento até o congelamento de uma das fases), por adição de eletrólito (ação sobre o potencial zeta) ou por agitação moderada.

As emulsões têm inúmeras aplicações tecnológicas podendo-se citar como exemplo a chamada polimerização em emulsão. A maioria das reações de polimerização é exotérmica e a remoção do calor despreendido é problemática uma vez que o material polimerizado se torna viscoso dificultando a transmissão de calor. Emulsionando a substância monômera e procedendo à polimerização em emulsão, facilita-se a agitação do sistema e a remoção de calor do mesmo.

### 5.13 – ESPUMAS

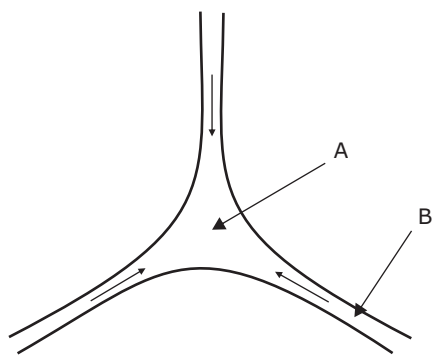
Espumas são dispersões grosseiras de gases em líquidos nas quais duas situações extremas podem ser distinguidas: espumas diluídas e espumas concentradas. As espumas diluídas são constituídas por bolhas aproximadamente esféricas separadas por filmes relativamente espessos de líquidos um tanto quanto viscosos. Esse é o caso da espuma que se forma na cerveja. Espumas concentradas são formadas por células gasosas poliédricas separadas por filmes líquidos delgados cujas espessuras são da ordem de grandeza das partículas coloidais. As bolhas de sabão são um exemplo típico de espuma concentrada.

As espumas que perduram por um longo tempo são denominadas de *espumas persistentes*. A formação de espumas persistentes está relacionada à resistência mecânica do filme líquido que as constitui. Os líquidos puros nunca formam espumas persistentes pois a formação de espumas está condicionada à presença de um terceiro componente chamado *agente espumante*. Se além do agente espumante for utilizado um agente estabilizante do filme líquido, a persistência da espuma será maior.

A persistência das espumas depende de dois fatores principais: a tendência de adelgaçamento dos filmes líquidos e a ruptura dos mesmos devido a perturbações localizadas. Devido à grande área interfacial e à elevada energia de Gibbs de superfície, todas as espumas são termodinamicamente instáveis. No entanto, é possível distinguir entre espumas instáveis, como as formadas por soluções aquosas de ácidos graxos ou álcoois de cadeia curta, e espumas persistentes como as formadas por soluções de sabões, detergentes, proteínas etc.

Os filmes líquidos constituintes das espumas tendem a se adelgaçar espontaneamente devido à diferença de pressão entre as paredes e a chamada *borda de Plateau*. A borda de Plateau corresponde à zona de intersecção de três bolhas conforme representado na Figura 5.9. Devido à curvatura da superfície, a pressão de vapor do líquido em *B* é maior que a pressão de vapor do mesmo líquido em *A*, e como consequência haverá uma migração do líquido para a borda de Plateau onde o mesmo é eliminado por gravidade.



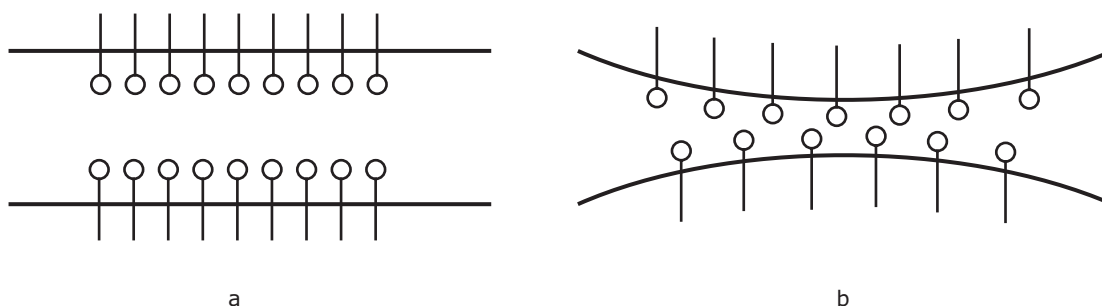


**Figura 5.9** – Borda de Plateau formada pela intersecção de três bolhas.

A diminuição da espessura do filme pode ser observada pela mudança de coloração da superfície produzida por interferência luminosa. O adelgaçamento continuaria indefinidamente, mas ao ser atingida uma determinada espessura começam a se manifestar as forças de repulsão entre as camadas difusas das duplas camadas elétricas. Quando o filme atinge uma espessura de 5 a 10 nm, se essas forças forem efetivas, forma-se o chamado *filme negro* (por não apresentar cores de interferência) estável. Se, nesse estágio, as forças repulsivas não forem efetivas, o filme continua a se adelgaçar e entra em colapso uma vez que dificilmente se conseguem filmes líquidos com espessura inferior a 5 nm. Nos filmes muito delgados, as extremidades polares das moléculas do agente espumante ligam-se umas as outras por forças de van der Waals formando um filme quebradiço.

A resistência mecânica dos filmes líquidos depende, essencialmente, de dois efeitos: o efeito Gibbs e o efeito Marangoni. Como esses dois efeitos ocorrem juntos, são muitas vezes citados como efeito Gibbs-Marangoni. Vamos examinar cada um desses efeitos separadamente.

- a) Efeito Gibbs: os choques mecânicos adelgaçam o filme líquido aumentando sua área e diminuindo com isso a concentração superficial excedente do agente espumante como mostrado na Figura 5.10. Como consequência da diminuição da concentração superficial excedente há um aumento da tensão superficial do líquido na região adelgada, opondo-se a um posterior aumento de área que poderia levar à ruptura do filme. Fica evidente que líquidos puros não podem apresentar o efeito Gibbs.
- b) Efeito Marangoni: se a recomposição da concentração superficial excedente for rápida, o valor da tensão superficial retorna rapidamente ao seu valor inicial e pode ocorrer a continuação do adelgaçamento do filme com a consequente ruptura da parede. Se, no entanto, a adsorção superficial do agente espumante for lenta, a tensão superficial do filme na zona adelgada permanecerá elevada por um lapso de tempo suficiente para que se dê a recomposição da parede. Essa adsorção superficial lenta constitui o chamado efeito Marangoni.



**Figura 5.10** – Filme líquido: a) configuração original; b) filme adelgado com aumento de área e diminuição da concentração superficial excedente do agente espumante.

Um terceiro parâmetro que afeta a resistência dos filmes líquidos é a chamada *viscosidade superficial*. Filmes com alta viscosidade superficial são mais estáveis, pois requerem mais energia para que as paredes sejam adelgadas.

Muitas vezes a formação de espumas persistentes é indesejável tornando necessária sua eliminação pelo uso de *antiespumantes*. Os antiespumantes evitam a formação de espumas por serem substâncias que se adsorvem rapidamente na superfície impedindo a ocorrência do efeito Marangoni. São exemplos de antiespumantes o metila-siloxano e o fosfato de tri-butila.

Quando uma espuma persistente já se encontra formada e se torna necessário destruí-la, utilizam-se os chamados *quebradores de espuma* que são substâncias capazes de formar filmes superficiais de baixa tensão superficial que não apresentam os efeitos Gibbs e Marangoni. Um exemplo de quebrador de espuma é o álcool n-octílico.

## 5.14 – SOLUÇÕES DE MACROMOLÉCULAS

Macromoléculas são moléculas suficientemente grandes para que apresentem dimensões de partículas coloidais. Tais moléculas podem ser moléculas gigantes, como as proteínas, ou polímeros resultantes da ligação entre si de diversas moléculas menores. As soluções resultantes são soluções verdadeiras e, como tais, termodinamicamente estáveis.

As macromoléculas podem apresentar diversas formas geométricas. Como quase todas as macromoléculas apresentam ligações carbono-carbono do tipo sigma, há possibilidade de livre rotação entre os átomos de carbono fazendo com que a molécula possa apresentar várias configurações. A forma que uma macromolécula se apresenta em solução depende de diversos fatores, incluindo o solvente, e pode variar entre dois extremos: a forma linear e a forma de novelo.

Como consequência da intensa solvatação, do tamanho das cadeias e da variação de forma, as soluções de macromoléculas apresentam propriedades bem diversas das propriedades do solvente puro.

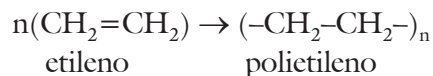
As macromoléculas podem ser classificadas em sintéticas e naturais. As sintéticas são obtidas por meio de reações químicas enquanto as naturais são encontradas na natureza. Macromoléculas sintéticas são polímeros de condensação, como o Nylon, ou de adição

como o polietileno. As macromoléculas naturais podem ser proteínas como a gelatina e as globulinas; ácidos nucleicos como o RNA e o DNA; polissacarídeos como a celulose ou poli-isoprenos como a borracha natural.

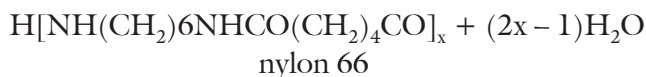
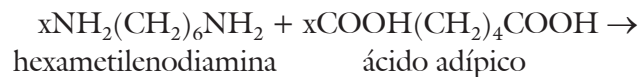
### 5.15 – MASSA MOLAR DE POLÍMEROS

Um polímero é formado pela adição ou pela condensação de moléculas menores denominadas monômeros. Um polímero formado a partir de mais de um monômero é denominado de copolímero. Na polimerização por adição as unidades monômeras se adicionam umas as outras formando a molécula do polímero. A unidade que se repete na macromolécula é denominada de *mero*, sendo o polímero formado por  $n$  unidades do mero. Quando a polimerização se dá por condensação, as unidades monômeras reagem entre si com a eliminação de uma molécula pequena, normalmente de água. Nesse caso, o mero terá uma estrutura diferente da estrutura do monômero.

O polietileno é um exemplo de polímero de adição por ser formado pela adição de várias moléculas do monômero etileno.



O valor de  $n$  é denominado grau de polimerização e indica quantas unidades do monômero estão presentes na molécula do polímero. No caso acima, o grau de polimerização é obtido dividindo a massa molar do polímero pela massa molar do monômero. A formação do nylon 66 por reação da hexametilenodiamina com o ácido adípico é um exemplo de polimerização por condensação.



Quando todas as moléculas do polímero apresentam o mesmo grau de polimerização diz-se que o polímero é *monodisperso*. Quando as moléculas do polímero apresentam uma distribuição de massas molares em torno de um valor médio, diz-se que o polímero é *polidisperso*.

A massa molar média é um parâmetro importante por ser um dos fatores que determinam as propriedades do polímero. Diversos métodos podem ser utilizados para a determinação da massa molar média de um polímero. Se o método depender do número de partículas, como é o caso da osmometria, obtém-se a chamada *massa molar média numeral*,  $\langle \bar{M} \rangle_n$ . Se a propriedade física utilizada para a determinação da massa molar for dependente da massa das partículas, como é o caso de dispersão da luz, obtém-se a chamada *massa molar média ponderal*,  $\langle \bar{M} \rangle_w$ .

Do ponto de vista matemático, tanto a massa molar média numeral como a massa molar média ponderal são os resultados de médias ponderadas. Na massa molar média numeral, o peso da ponderação é o número de moléculas enquanto na massa molar média ponderal o peso de ponderação é a massa das moléculas.

$$\langle \bar{M} \rangle_n = \frac{\sum n_i \bar{M}_i}{\sum n_i} \quad (5.26)$$

$$\langle \bar{M} \rangle_w = \frac{\sum M_i \bar{M}_i}{\sum M_i} \quad (5.27)$$

A equação (5.27) é muitas vezes apresentada sob a forma

$$\langle \bar{M} \rangle_w = \frac{\sum n_i \bar{M}_i^2}{\sum n_i \bar{M}_i} \quad (5.28)$$

Nos polímeros monodispersos não há diferença entre a massa molar média numeral e a massa molar média ponderal mas esses valores são diferentes no caso dos polímeros poli-dispersos, sendo  $\langle \bar{M} \rangle_w > \langle \bar{M} \rangle_n$ . O valor da relação entre a massa molar média ponderal e a massa molar média numeral dá uma ideia da dispersão das massas molares, que será tanto maior quanto maior for essa relação.

Na determinação viscosimétrica da massa molar média se obtém um valor intermediário entre a massa molar média numeral e a massa molar média ponderal, denominado massa molar média viscosimétrica,  $\langle \bar{M} \rangle_v$ . Quando a determinação da massa molar é feita a partir de medidas de sedimentação, obtém-se a chamada *massa molar média-Z*, que pode ser expressa matematicamente por

$$\langle \bar{M} \rangle_z = \frac{\sum n_i \bar{M}_i^3}{\sum n_i \bar{M}_i^2} \quad (5.29)$$

Esses diversos valores de massas molares médias podem ser considerados como quantidades empíricas que dependem do método utilizado para a sua determinação, embora seja também possível relacionar algumas delas com a distribuição das massas moleculares na amostra.

### Exemplo 5.6

Calcular os valores da massa molar média numeral e da massa molar média ponderal para um polímero polidisperso que apresenta a seguinte distribuição de partículas: 15 % com massa molecular 20000; 50 % com massa molecular 40000 e 35 % com massa molecular 60000 g.mol<sup>-1</sup>.

$$\text{para } \sum M_i = 100 \quad n_a = \frac{15}{20000} \quad n_b = \frac{50}{40000} \quad n_c = \frac{35}{60000}$$

$$\langle \bar{M} \rangle_n = \frac{\sum n_i \bar{M}_i}{\sum n_i} = \frac{\frac{15}{20000} \times 20000 + \frac{50}{40000} \times 40000 + \frac{35}{60000} \times 60000}{\frac{15}{20000} + \frac{50}{40000} + \frac{35}{60000}} = 38709 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\langle \bar{M} \rangle_w = \frac{\sum M_i \bar{M}_i}{\sum M_i} = \frac{15 \times 20000 + 50 \times 40000 + 35 \times 60000}{15 + 50 + 35} = 44000 \text{ g.mol}^{-1}$$

## 5.16 – DETERMINAÇÃO DAS MASSAS MOLARES MÉDIAS DE POLÍMEROS

A massa molar média de polímeros pode ser determinada a partir da medida de uma propriedade física da solução do polímero relacionada à massa molar. A massa molar média pode ser determinada a partir de medidas de pressão osmótica ou de viscosidade das soluções do polímero em um solvente adequado. Alternativamente podem ser utilizados métodos de sedimentação e métodos ópticos. Vamos examinar, brevemente, cada um desses métodos.

- a) Método osmométrico: a pressão osmótica é uma propriedade coligativa e, como tal, depende do número de partículas em solução e não da natureza das mesmas. As determinações de massa molar média utilizando medidas de pressão osmótica fornecem o valor da massa molar média numeral. Para soluções diluídas de moléculas comuns, pode ser utilizada a equação de van 't Hoff que relaciona a pressão osmótica da solução com a massa molar do soluto.

$$\Pi = c \frac{RT}{\bar{M}} \quad (5.30)$$

Em se tratando de macromoléculas, fatores como o tamanho das moléculas, a solvatação e a concentração elevada das mesmas fazem com que a equação (5.30) não seja obedecida exatamente. Nesse caso, se faz uso da equação empírica

$$\frac{\Pi}{c} = RT \left( \frac{1}{\langle \bar{M} \rangle_n} + B_2 c + B_3 c^2 + \dots \right) \quad (5.31)$$

Para concentrações baixas, a equação (5.31) pode ser substituída pela equação de McMillan e Mayer

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{\langle \bar{M} \rangle_n} + Ac$$

em que  $A$  é uma constante empírica. Fazendo determinações do valor  $\Pi/c$  para diversas concentrações e extrapolando para concentração nula, resulta

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\Pi}{c} \right) = \left( \frac{\Pi}{c} \right)_0 = \frac{RT}{\langle \bar{M} \rangle_n}$$

A massa molar média numeral, obtida a partir de medidas da pressão osmótica, é portanto igual a

$$\langle \bar{M} \rangle_n = \frac{RT}{(\Pi/c)_0} \quad (5.32)$$

### Exemplo 5.7

Uma solução contém 0,25 % em peso de um polímero que pode se encontrar em duas formas: uma com massa molar igual a  $50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  e outra com massa molar igual a  $70 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Medidas efetuadas na temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  indicaram para a pressão osmótica da solução o valor  $83,14 \text{ Pa}$  e para a sua densidade o valor  $800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Estimar a composição do soluto.

A concentração é igual a  $c = \frac{0,25}{100/800} = 2,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Considerando  $(\Pi/c)_{dil} \approx (\Pi/c)_0$  e substituindo na equação (5.32), obtém-se

$$\langle \bar{M} \rangle_n = \frac{RT}{(\Pi/c)_{dil}} = \frac{8,314 \times 298}{83,14/2,0} = 59,60 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Considerando  $n_1 + n_2 = 100$  e lembrando a definição de massa molar média numeral,

$$\langle \bar{M} \rangle_n = \frac{\sum n_i \bar{M}_i}{\sum n_i} = \frac{n_1 \times 70 + (100 - n_1) \times 50}{100} = 59,60$$

$$n_1 = 48 \quad n_2 = 52$$

O Soluto é composto por 48% da forma de massa molar igual a 70 kg.mol<sup>-1</sup> e 52% da forma de massa molar igual a 50 kg.mol<sup>-1</sup>.

b) Método viscosimétrico: o método viscosimétrico consiste em determinar a viscosidade de soluções de polímero em um solvente adequado. A determinação da viscosidade de soluções diluídas a diversas concentrações permite obter a massa molar média viscosimétrica.

A relação entre o coeficiente de viscosidade de uma suspensão de pequenas esferas rígidas com a fração do volume total da suspensão ocupado pelas esferas é obtida, segundo Einstein, pela equação

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \left( \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) = 2,5 \quad (5.33)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade da suspensão,  $\eta_0$  é a viscosidade do solvente e  $\phi$  é a fração do volume da suspensão ocupada pelas esferas. No caso de uma solução de polímero,  $\phi$  é proporcional à concentração e a equação (5.33) pode ser escrita

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) = \text{constante} \quad (5.34)$$

A relação  $(\eta/\eta_0)-1$  é denominada de viscosidade específica e é representada por  $\eta_{sp}$ , o que permite escrever a equação (5.34) como

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \text{constante} = (\eta) \quad (5.35)$$

Determinando os valores de  $(\eta_{sp}/c)$  para soluções diluídas do polímero a diversas concentrações e extrapolando para concentração nula obtém-se a chamada viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , a qual está relacionada à massa molar média através da equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada

$$[\eta] = K \langle \bar{M} \rangle_v^a \quad (5.36)$$

Nessa equação,  $K$  e  $a$  são constantes empíricas que dependem da temperatura, do solvente e do soluto. Os valores dessas constantes para um determinado

polímero e para um determinado solvente podem ser encontrados em tabelas. A constante  $a$  está relacionada à forma das macromoléculas em solução. Para pequena solvatação, indicativo de um solvente pobre, as moléculas se apresentam sob a forma de glóbulos ou novelos e o valor de  $a$  fica em torno de 0,5. Para solvatação elevada, indicativo de um solvente rico, as moléculas se apresentam sob a forma de filamentos e o valor de  $a$  será superior a 1,0. O valor limite da constante  $a$  é de 1,7 e, nesse caso, as moléculas se apresentam extremamente solvatadas e sob a forma de bastões rígidos.

A massa molar média viscosimétrica, obtida por esse método é um valor intermediário entre a massa molar média numeral e a massa molar média ponderal, sendo mais próximo dessa última.

Como a determinação é feita com a utilização de soluções diluídas do polímero, é possível considerar a densidade de todas as soluções igual à densidade do solvente puro. Nesse caso as viscosidades serão proporcionais aos tempos de escoamento medidos no viscosímetro e a equação (5.34) pode ser escrita

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{t}{t_0} - 1 \right) \frac{1}{c} = \text{constante} = (\eta) \quad (5.37)$$

sendo  $t$  o tempo de escoamento das diversas soluções e  $t_0$  o tempo de escoamento do solvente através do viscosímetro utilizado na determinação.

### Exemplo 5.8

De acordo com Fox e Flory, a relação entre a viscosidade intrínseca e a massa molar média das soluções de poli-isobutileno em  $\text{CCl}_4$ , na temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , é dada por

$$[\eta] = 3,6 \times 10^{-4} \langle \bar{M} \rangle_v^{0,64}$$

equação válida para concentrações em g/100 mL e massas molares em  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- Calcular a massa molar média de uma fração do polímero que fornece soluções cuja viscosidade intrínseca é de  $1,80 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ .
- Estimar a viscosidade de uma solução de polímero, na temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , contendo  $0,2 \text{ g}$  de sólido por  $100 \text{ mL}$  de solução sabendo que a viscosidade do  $\text{CCl}_4$  a  $20^\circ\text{C}$  é igual a  $9,7 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

Inicialmente, calcula-se a massa molar média da fração que apresenta  $[\eta]=1,80 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$

$$1,8 = 3,6 \times 10^{-4} \langle \bar{M} \rangle_v^{0,64} \quad \langle \bar{M} \rangle_v = \bar{M} = 6,0 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$



Admitindo que  $\left[ \frac{(\eta - \eta_0)/\eta_0}{c} \right]_0 = [\eta] = \left[ \frac{(\eta - \eta_0)/\eta_0}{c} \right]_{dil}$ , pode-se escrever

$$\frac{(\eta - 9,7 \times 10^{-4})/9,7 \times 10^{-4}}{0,2} = 1,8 \quad \eta = 1,32 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$$

c) Métodos de sedimentação: os métodos de sedimentação se baseiam na medida da velocidade de sedimentação de uma suspensão coloidal submetida a um campo gravitacional ou a um campo centrífugo.

Quando uma macromolécula sedimenta com velocidade constante em um meio líquido, o somatório das forças que atuam sobre ela deve ser nulo.

$$\sum F_i = 0$$

As forças que atuam sobre a macromolécula são a resistência viscosa e a força devido ao campo de força ao qual a molécula está submetida (gravitacional, centrífugo etc.). Equacionando essas duas forças, pode-se escrever

$$-f \left( \frac{dx}{dt} \right) + a(m - \rho_0 v') = 0 \quad (5.38)$$

onde  $f$  é o fator de fricção das macromoléculas,  $a$  é a aceleração do campo de força,  $m$  e  $v'$  são a massa e o volume da macromolécula e  $\rho_0$  é a densidade do solvente.

Lembrando que  $kT = fD$  e que o coeficiente de sedimentação é definido como sendo  $s = (dx/dt)/a$ , a equação (5.38) pode ser escrita como

$$-\frac{kT}{D} sa + a(m - \rho_0 v') = 0 \quad (5.39)$$

Por outro lado, o volume específico da macromolécula é  $v = v'/m$ , valor que utilizado na equação (5.39) permite obter

$$-\frac{kT}{D} s + m(1 - \rho_0 v) = 0$$

De onde se obtém

$$m = \frac{kT}{(1 - \rho_0 v) D} s \quad (5.40)$$

Multiplicando a equação (5.40), membro a membro, pelo número de Avogadro, chega-se à equação de Svedberg

$$\bar{M} = \frac{RT}{(1 - \rho_0 v)} \frac{s}{D} \quad (5.41)$$

O coeficiente de sedimentação,  $s$ , e o coeficiente de difusão,  $D$ , podem ser determinados experimentalmente, mas a determinação experimental de  $s$  utilizando a aceleração gravitacional demanda um tempo muito longo e resulta em grandes erros. Para contornar esses inconvenientes utilizam-se ultracentrífugas, máquinas capazes de produzir acelerações até  $10^6$  vezes maiores que a aceleração gravitacional. As ultracentrífugas permitem que a sedimentação seja utilizada para o estudo de sistemas coloidais, particularmente na caracterização de sistemas biológicos como proteínas, ácidos nucleicos e vírus. A força centrífuga que age sobre uma partícula é igual a  $m(1 - \rho_0 v)\omega^2 x$ , onde  $\omega$  é a velocidade angular e  $x$  é a distância da partícula ao eixo de rotação.

### Exemplo 5.9

Calcule a massa molar de uma proteína cujo coeficiente de sedimentação na temperatura de  $25^\circ\text{C}$  é igual a  $1 \times 10^{-12}$  s e cujo coeficiente de difusão é igual a  $4 \times 10^{-11}$   $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . A densidade do substrato é igual a  $1020 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  e a da proteína  $1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

A partir dos valores do coeficiente de difusão e do coeficiente de sedimentação, a massa molar da proteína pode ser calculada por

$$\bar{M} = \frac{RT}{(1 - \rho_0 v)} \frac{s}{D} = \frac{RT}{(1 - \rho_0/\rho)} \frac{s}{D}$$

$$\frac{8,314 \times 298 \times 1 \times 10^{-12}}{(1 - 1020 / 1300) \times 4 \times 10^{-11}} = 287,6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Uma ultracentrífuga é uma centrífuga de alta-velocidade, movida por uma turbina de ar e com controle acurado de velocidade. A ultracentrífuga é dotada de um sistema óptico (sistema Schlieren ou óptica de interferência) que permite registrar o deslocamento das partículas. Os elementos básicos de uma ultracentrífuga estão representados na Figura 5.11.

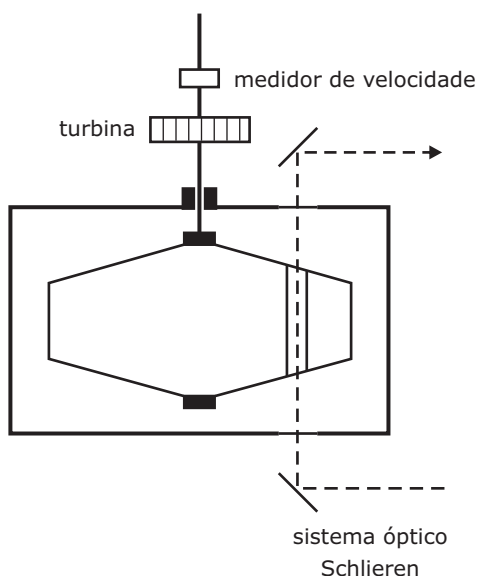


Figura 5.11 – Representação esquemática de uma ultracentrífuga movida a ar.

Dois métodos de determinação de massas molares de partículas coloidais podem ser utilizados nas ultracentrífugas. No método da *velocidade de sedimentação* um campo centrífugo elevado é aplicado e se mede o deslocamento das partículas em diferentes tempos. No método do *equilíbrio de sedimentação* aplica-se um campo centrífugo menos intenso para que se atinja um equilíbrio entre a velocidade de sedimentação e a velocidade de difusão.

No caso da velocidade de sedimentação, igualando a força centrífuga que age sobre a partícula com a força de resistência viscosa, obtém-se

$$m(1 - \rho_0 v) \omega^2 x = f \left( \frac{dx}{dt} \right) \quad (5.42)$$

Lembrando que  $Df = kT$ , e após algumas transformações algébricas, a equação (5.42) pode ser escrita

$$\bar{M} = \frac{RT}{D(1 - \rho_0 v)} \frac{dx/dt}{\omega^2 x} \quad (5.43)$$

sendo o coeficiente de sedimentação igual a

$$s = \frac{dx/dt}{\omega^2 x}$$

A integração dessa última equação fornece

$$s = \frac{\ln(x_2/x_1)}{\omega^2(t_2 - t_1)}$$

Substituindo esse valor na equação (5.43) obtém-se

$$\bar{M} = \frac{RT \ln(x_2/x_1)}{D(1 - \rho_0 v)(t_2 - t_1)} \quad (5.44)$$

No método do equilíbrio de sedimentação as partículas coloidais se deslocam afastando-se do eixo da centrífuga e criando um gradiente de concentração. O gradiente de concentração faz com que as partículas difundam em sentido contrário até que se estabeleça um equilíbrio. Quando o equilíbrio é atingido, o fluxo líquido é igual a zero, permitindo escrever

$$c \left( \frac{dx}{dt} \right) = D \left( \frac{dc}{dx} \right) \quad (5.45)$$

Usando o valor de  $(dx/dt)$  obtido na equação (5.43) e substituindo esse valor na equação (5.45), resulta

$$\frac{dc}{c} = \frac{\omega^2 \bar{M} (1 - \rho_0 v) x dx}{RT}$$

Integrando essa equação obtém-se para a massa molar

$$\bar{M} = \frac{2RT \ln(c_2/c_1)}{\omega^2 (1 - \rho_0 v) (x_2^2 - x_1^2)} \quad (5.46)$$

Uma das vantagens desse último método é o fato de ser independente do coeficiente de difusão, ao contrário do método da velocidade de sedimentação que requer a determinação do coeficiente de difusão. Uma das desvantagens do método é o fato de se necessitar um tempo muito longo, às vezes vários dias, para atingir o equilíbrio de sedimentação.

### Exemplo 5.10

As partículas de uma dispersão coloidal de ouro em água possuem um raio igual a 1,3 nm. Calcular o tempo necessário para que essas partículas se desloquem de um raio de giro de 10 cm para outro de 11 cm quando a dispersão é colocada em uma ultracentrífuga que gira a 60000 rpm na temperatura de 20 °C. A densidade do ouro nessa temperatura é igual a 19300 kg.m<sup>-3</sup>; a densidade da água é igual a 998 kg.m<sup>-3</sup> e a sua viscosidade é igual a 1 mPa.s.

Inicialmente, calcula-se o coeficiente de sedimentação das partículas.

$$s = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta_0} = \frac{2 \times (1,3 \times 10^{-9})^2 \times (19300 - 1000)}{9 \times 1 \times 10^{-3}} = 6,87 \times 10^{-12} \text{ s}$$

Para a velocidade de sedimentação em um campo centrífugo,

$$s = \frac{\ln(x_2/x_1)}{\omega^2(t_2 - t_1)} \quad \text{ou} \quad \Delta t = \frac{\ln(x_2/x_1)}{s\omega^2}$$

onde  $\omega = 2\pi v = 2\pi \times (60000/60) = 6283,2 \text{ rad.s}^{-1}$

$$\Delta t = \frac{\ln(11/10)}{6,87 \times 10^{-12} \times (6283,2)^2} = 351,4 \text{ s}$$

- d) Métodos ópticos: o espalhamento de luz por partículas independentes depende do tamanho das partículas e da relação entre o índice de refração das mesmas e o índice de refração do meio dispersante. No caso de partículas pequenas, que podem ser consideradas como fontes pontuais de espalhamento, tem-se o chamado *Espalhamento Rayleigh*. Os fundamentos da teoria da dispersão da luz por partículas esféricas pequenas, não absorventes, em meio gasoso, foram estabelecidos por Rayleigh. Qualquer partícula, quando submetida a um campo elétrico, polariza-se formando um dipolo cujo momento dipolar depende da intensidade do campo elétrico e da *polarizibilidade* da partícula.

$$\mu = \alpha E$$

onde  $\mu$  é o momento dipolar,  $\alpha$  é a polarizibilidade e  $E$  é a intensidade do campo elétrico. Quando uma onda eletromagnética de intensidade  $I_0$  e comprimento de onda  $\lambda$  incide sobre uma partícula pequena ( $< \lambda/20$ ), dipolos oscilantes são

induzidos na partícula que passa a atuar como fonte secundária emitindo radiação espalhada de mesmo comprimento de onda da radiação incidente. Para uma radiação incidente não-polarizada, a intensidade da luz espalhada,  $I_\theta$ , a uma distância  $r$  da partícula e num ângulo  $\theta$  em relação ao feixe incidente é dada pela expressão

$$\frac{I_\theta r^2}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) = R_\theta (1 + \cos^2 \theta) \quad (5.47)$$

onde  $R_\theta$  é denominado *relação de Rayleigh*.

A amplitude da onda de luz espalhada é proporcional ao número de centros de espalhamento e consequentemente proporcional ao volume e também à massa da partícula. A intensidade da luz espalhada será proporcional ao quadrado da massa da partícula, de tal forma que para  $n$  partículas a intensidade da luz espalhada será proporcional a  $nm^2$ .

Uma abordagem alternativa do problema pode ser feita utilizando a teoria das flutuações. A concentração de uma dispersão não é uniforme e sofre alterações, ou flutuações, randômicas, que se refletem numa variação do índice de refração. Para uma solução diluída de macromoléculas, Debye obteve a relação

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{\bar{M}} + 2Bc \quad (5.48)$$

onde  $\tau$  é a turbidez,  $\bar{M}$  é a massa molar,  $B$  é o coeficiente  $B_2$  da equação (5.31) e  $H$  é igual a

$$H = \frac{32 \pi^3 n_0^2}{3 \bar{N} \lambda_0^4} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2$$

sendo  $n_0$  o índice de refração do solvente,  $n$  o índice de refração da solução,  $\lambda_0$  o comprimento de onda no vácuo e  $\lambda$  o comprimento de onda na solução.

Extrapolando a equação (5.48) para concentração nula, obtém-se

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{\bar{M}}$$

O valor de  $\tau$  é calculado a partir da luz espalhada num valor conhecido de  $\theta$  (usualmente  $0^\circ$  ou  $90^\circ$ ), utilizando a relação

$$\tau = \frac{16\pi}{3} R_{90^\circ}$$

Para o cálculo da massa molar utiliza-se a relação

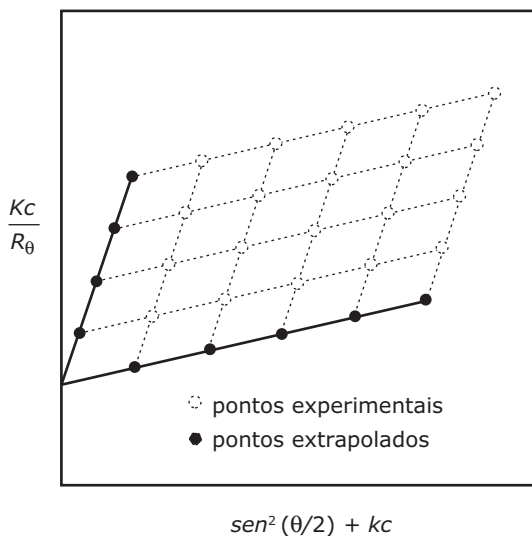
$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Kc}{R_{90^\circ}} = \frac{1}{M} \quad (5.49)$$

onde

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N\lambda_0^4} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2$$

O método permite determinações de massas molares de partículas até um limite da ordem de  $10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Partículas com dimensões maiores que  $\lambda/20$  não podem ser tratadas como fontes pontuais de espalhamento, pois nesse caso, vários pontos, na mesma partícula, atuam como fontes de espalhamento. Mie, em 1908, desenvolveu uma teoria de espalhamento para partículas esféricas. Ocorrem interferências construtivas e destrutivas na luz espalhada dependendo do ângulo de espalhamento considerado. Quando o ângulo de espalhamento é de  $0^\circ$ , não há interferência destrutiva. Quando a dimensão das partículas for superior a  $\lambda/4$  e o índice de refração das mesmas for significativamente diferente do índice de refração da solução máximos e mínimos na intensidade da luz espalhada podem ser observados em função do ângulo. A intensidade da luz espalhada em diversos ângulos está relacionada a  $m$ , à relação  $n/n_0$  e a um parâmetro  $x=2\pi r/\lambda$ .

Como o espalhamento a  $0^\circ$  não apresenta interferência, a intensidade da luz espalhada nesse ângulo será proporcional ao quadrado da massa da partícula. Medindo o espalhamento de luz de uma solução coloidal em função do ângulo e da concentração e extrapolando para  $\theta=0$  e  $c=0$ , a massa de partículas relativamente grandes pode ser calculada pela relação de Debye. A extrapolação é feita através de um gráfico de Zimm, conforme mostrado na Figura 5.12. O gráfico de Zimm relaciona  $Kc/R_\theta$  com  $\text{sen}^2(\theta/2)+kc$ , onde  $k$  é uma constante arbitrária escolhida de modo a se obter um espaçamento conveniente entre os pontos no gráfico.



**Figura 5.12** – Gráfico de Zimm para o cálculo de massas molares de partículas coloidais por medidas de espalhamento de luz em função do ângulo de espalhamento e da concentração.

A massa molar é obtida a partir da equação

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \theta \rightarrow 0}} \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \quad (5.50)$$

### 5.17 – COLOIDES DE ASSOCIAÇÃO

Os coloides de associação são formados por substâncias surfactantes cujas moléculas não possuem dimensões coloidais mas são capazes de formar agregados que atingem as dimensões de partículas coloidais. De um modo geral essas substâncias são constituídas por um grupo hidrofílico polar e uma longa cadeia carbonada hidrofóbica.

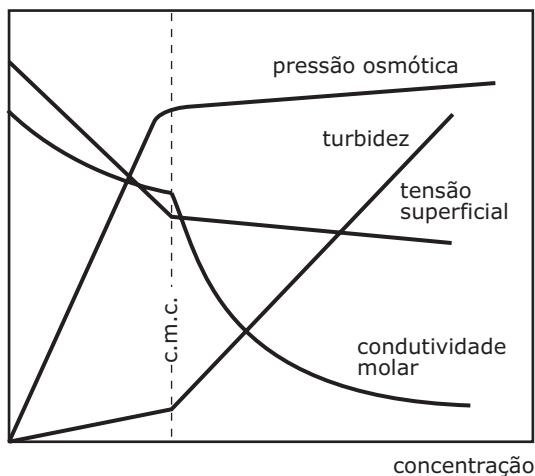
Verifica-se que soluções de substâncias surfactantes pouco solúveis apresentam uma variação irregular de suas propriedades. Em soluções diluídas essas substâncias se comportam como solutos normais, mas a partir de uma concentração bem definida, ocorrem variações bruscas de propriedades como a pressão osmótica, a turbidez, a condutividade molar e a tensão superficial como mostrado na Figura 5.13.

Observando a Figura 5.13, verifica-se que a pressão osmótica aumenta rapidamente com a concentração até uma determinada concentração, a partir da qual passa a aumentar muito lentamente. A turbidez sofre um acréscimo notável após essa mesma concentração, o que sugere a possibilidade da ocorrência de associação.

McBain, interpretando esse comportamento, sugeriu a formação de agregados ou *micelas* quando a concentração da solução atinge um determinado valor denominado *concentração micelar crítica* ou c.m.c. A formação de agregados é denominada de micelização e se constitui



num processo espontâneo pelo qual a energia interfacial da solução de surfactante com a solução é diminuída. A interpretação de McBain foi comprovada pelo emprego da difração de raios-X, a qual permitiu determinar a estrutura das micelas formadas.



**Figura 5.13** – Variação das propriedades de uma solução de substância tensoativa em função da concentração (c.m.c. = concentração micelar crítica).

Os coloides de associação podem ser classificados em três categorias: aniônicos, catiônicos e não-iônicos. Os coloides de associação aniônicos são eletrólitos contendo um ânion macromolecular. Pertencem a essa categoria os sabões como o estearato de sódio ( $C_{17}H_{35}COONa$ ), os alquil-sulfatos como o laurilsulfato de sódio ( $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ) e os alquil-aril-sulfonatos como o dodecilbenzenossulfonato de sódio também conhecido como NaDBS ( $C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3Na$ ).

Os coloides de associação catiônicos são eletrólitos que possuem um cátion macromolecular, podendo ser sais de bases quaternárias de amônio como o cloreto de octadecilamônio ( $C_{12}H_{37}NH_3Cl$ ). Por serem eletrólitos pouco solúveis e formarem soluções coloidais, os coloides de associação catiônicos e aniônicos são também denominados de *eletrólitos coloidais*.

Os coloides de associação não-iônicos são formados por longas cadeias de carbono contendo grupos polares não-iônicos. São derivados do óxido de etileno e apresentam fórmula geral  $C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_mOH$ .

A teoria da estrutura micelar é um assunto que continua aberto a discussões. Hartley propôs uma estrutura esférica para as micelas com as moléculas de surfactante posicionadas de tal forma que os grupos hidrofílicos se situem na superfície da micela enquanto as cadeias carbonadas hidrofóbicas se situem no interior da micela como mostrado na Figura 5.14a. Esse modelo é o usualmente encontrado nas micelas a menos que a concentração do surfactante seja muito elevada. McBain sugeriu a existência de uma estrutura laminar para as micelas, como a representada na Figura 5.14b, e Harkins considerou a possibilidade de uma forma cilíndrica como apresentada na Figura 5.14c.

No caso de colóides de associação aniônicos verifica-se que a formação de micelas não ocorre em cadeias com menos de oito carbonos e nem em cadeias com mais de 22 carbonos devido à insolubilidade dessas últimas. Nas micelas esféricas, o número de moléculas componentes depende do número de carbonos na cadeia carbonada conforme mostrado na Tabela 5.1

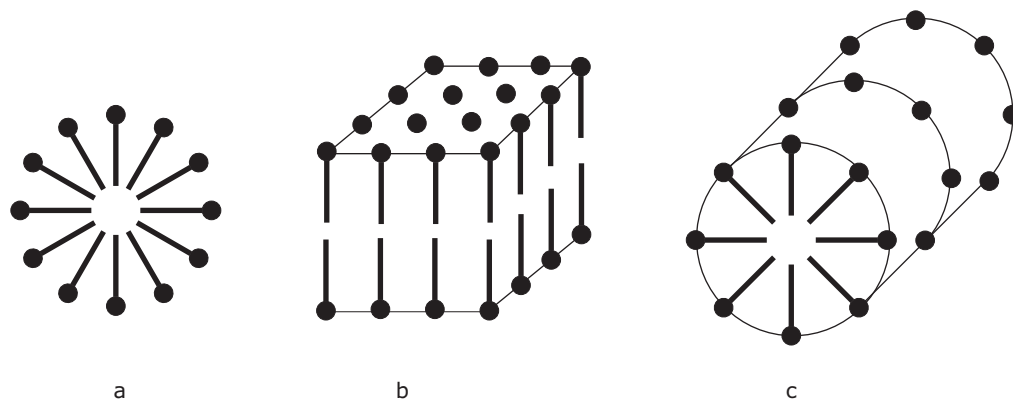


Figura 5.14 – Estrutura de micelas: a) modelo de Hartley; b) modelo de McBain; c) modelo de Harkins.

**TABELA 5.1 – NÚMERO DE MOLÉCULAS POR MICELA EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CARBONOS DA CADEIA CARBONADA.**

Número de átomos de carbono	Número de moléculas na micela
12	33
14	46
16	60
18	78

As substâncias surfactantes apresentam ação detergente devido à sua capacidade de abaixamento da tensão superficial e formação de micelas quando em concentrações superiores à c.m.c. A ação detergente consiste na remoção de sujeira da superfície de materiais por solubilização química de material insolúvel. A ação detergente dos surfactantes pode ser explicada pelos seguintes fenômenos:

- abaixamento da tensão superficial da água, permitindo que o líquido penetre nos finos capilares existentes em tecidos e outros materiais;
- adsorção de íons tensoativos na superfície de tecidos e outros materiais, provocando o desprendimento de materiais estranhos presentes na superfície;
- adsorção, sobre os materiais estranhos, impedindo que o mesmo possa aderir ao tecido ou outros materiais;

d) incorporação das substâncias solubilizadas às micelas fazendo com que as mesmas permaneçam em suspensão.

A capacidade de solubilização dessas substâncias é de grande importância prática na formulação de produtos farmacêuticos que contêm em sua composição substâncias insolúveis em água. Os surfactantes são também importantes na polimerização por emulsão e na catálise micelar em reações orgânicas.

Para os tensoativos iônicos, verifica-se que a formação de micelas só ocorre acima de uma determinada temperatura, característica de cada tensoativo, denominada de *ponto Kraft*. Explica-se esse fenômeno pelo fato da solubilidade do tensoativo, em temperaturas inferiores ao ponto Kraft, ser muito baixa, não permitindo que seja atingida a concentração micelar crítica. A Tabela 5.2 fornece o ponto Kraft para os alquil-sulfatos de sódio em função do número de carbonos na cadeia carbonada.

**TABELA 5.2 – TEMPERATURAS KRAFT DOS ALQUIL-SULFATOS DE SÓDIO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CARBONOS DA CADEIA CARBONADA.**

Número de átomos de carbono	Temperatura Kraft (°C)
10	8
12	16
14	30
16	45
18	56

#### 5.18 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**5.1)** Sabendo que a mobilidade eletroforética das partículas de hidróxido de ferro coloidal em água é igual a  $4 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ , calcular o potencial eletrocinético da interface hidróxido/água. A constante dielétrica da água é igual a 80 e sua viscosidade é igual a  $9 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$ .

**5.2)** Na eletroforese de um sol liofóbico, efetuada a 20 °C, verificou-se que as partículas coloidais migravam para o polo positivo com uma mobilidade de  $1,0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ . Estimar o valor do potencial eletrocinético das partículas sabendo que o meio dispersante é uma solução aquosa de NaCl 0,04 mol.L<sup>-1</sup> cuja viscosidade pode ser considerada igual a 0,001 Pa.s e que as partículas possuem raio equivalente a  $2,5 \times 10^{-7} \text{ m}$ .

**5.3)** Estimar a velocidade com que as partículas de um certo sólido, de raio equivalente a  $2,0 \times 10^{-7} \text{ m}$ , migrarão para o polo negativo de uma célula de eletroforese sob um gradiente de potencial de 15 V.cm<sup>-1</sup> na temperatura de 20 °C. O potencial eletrocinético das partículas é igual a 20 mV e o meio dispersante é uma solução aquosa de KCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. A viscosidade da água é igual a 0,001 Pa.s.

5.4) Dois recipientes estão ligados por um capilar de vidro de 10 cm de comprimento e 1 mm de diâmetro. Junto às extremidades do capilar estão mergulhados dois eletrodos entre os quais é aplicada uma diferença de potencial de 500 V. Calcular o desnível que irá se estabelecer entre os dois recipientes quando o sistema atingir o equilíbrio. O potencial eletrocinético vidro/água é igual a  $-0,05$  V; a viscosidade da água é igual a  $0,001$  Pa.s e sua constante dielétrica é igual a 80. A densidade da água pode ser considerada como igual a  $1,0$  g.cm<sup>-3</sup> e a aceleração gravitacional é igual a  $9,81$  m.s<sup>-2</sup>.

5.5) Um tampão poroso de nylon, com raio equivalente igual a 0,8 cm, está colocado na porção central de um tubo de vidro através do qual se comunicam dois recipientes de nível constante contendo uma solução líquida. Calcular a vazão que será produzida pela eletro-osmose através do tampão conhecendo os seguintes dados: potencial eletrocinético nylon/solução =  $-43$  mV; gradiente de tensão =  $100$  V.cm<sup>-1</sup>; solução = KCl  $4 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>; temperatura =  $20$  °C.

5.6) Calcular os valores da massa molar média numeral e da massa molar média ponderal para um polímero polidisperso que apresenta a seguinte distribuição de partículas: 20 % com massa molecular 50.000; 30 % com massa molecular 100000 e 50 % com massa molecular 200000 g.mol<sup>-1</sup>.

5.7) As partículas de um sol de ouro possuem um raio de 1,5 nm. Calcule o intervalo de tempo necessário para que essas partículas sedimentem 1 cm em água a  $20$  °C sob a influência do campo gravitacional terrestre. A  $20$  °C densidade do ouro é de  $19,3$  g.cm<sup>-3</sup>, a densidade da água é de  $0,998$  g.cm<sup>-3</sup> e sua viscosidade é de  $10$  mP. Calcular também qual seria o intervalo de tempo se as partículas possuísem um diâmetro de  $1$  μm. Considerando as primeiras partículas, calcular o intervalo de tempo necessário para que elas se desloquem de um raio de giro de 10 cm para outro de 11 cm quando colocadas em uma centrífuga que gira a 60000 rpm.

5.8) A Tabela 5.3 apresenta as pressões osmóticas medidas para soluções de uma amostra de poli-isobutileno em benzeno a  $25$  °C.

**TABELA 5.3 – PRESSÕES OSMÓTICAS DE SOLUÇÕES DE POLI-ISOBUTILENO**

Concentração (g/100 cm <sup>3</sup> )	0,5	1,0	1,5	2,0
Pressão osmótica (cm de solução)	0,93	1,92	2,94	4,00

Calcular a massa molar média do polímero sabendo que a densidade de todas as soluções é igual a  $0,88$  g.cm<sup>-3</sup>.

5.9) Conforme os dados publicados no *Journal of Physical Chemistry*, 51,(1947),184, as pressões osmóticas de soluções de  $\gamma$ -globulina em NaCl  $0,15$  mol.L<sup>-1</sup>, a  $37$  °C, são as apresentadas na Tabela 5.4.

**TABELA 5.4 – PRESSÕES OSMÓTICAS DE SOLUÇÕES DE  $\gamma$ -GLOBULINA**

Concentração (g/100 cm <sup>3</sup> )	19,27	12,35	5,81
Pressão osmótica (mm de solução)	453	253	112

Calcular a massa molar da  $\gamma$ -globulina sabendo que a densidade da água, a 37 °C, é igual a 0,994 g.cm<sup>-3</sup>.

5.10) Três frações monodispersas de nitrocelulose, dissolvidas em acetona, forneceram na temperatura de 20 °C as viscosidades intrínsecas mostradas na Tabela 5.5.

**TABELA 5.5 – VISCOSIDADE INTRÍNSECA DE SOLUÇÕES DE NITROCELULOSE**

Fração	a	b	c
Massa molar (g.mol <sup>-1</sup> )	35000	71000	107500
Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	100	200	300

A partir desses dados, calcular os valores das constantes da equação de Mark-Houwling para a nitrocelulose dissolvida em acetona a 20 °C.

5.11) A Tabela 5.6 apresenta as viscosidades determinadas para as soluções de poli-isobutileno em ciclohexano na temperatura de 30 °C.

**TABELA 5.6 – VISCOSIDADES DE SOLUÇÕES DE POLI-ISOBUTILENO**

Concentração (g.mL <sup>-1</sup> )	0,0010	0,0015	0,0020	0,0030
Viscosidade (cP)	1,71	2,18	2,71	3,79

Calcular a massa molar média viscosimétrica do polímero sabendo que as constantes da equação de Mark-Houwling para o sistema a 30 °C são:  $a = 0,7$  e  $K = 2,6 \times 10^{-2}$  (válidas para concentrações expressas em g.mL<sup>-1</sup>) e que a viscosidade do ciclohexano, na temperatura de 30 °C, é de 1,30 cP.

5.12) A Tabela 5.7 apresenta as viscosidades determinadas para as soluções de poliestireno em tolueno na temperatura de 25 °C.

**TABELA 5.7 – VISCOSIDADES DE SOLUÇÕES DE POLIESTIRENO**

Concentração (g/100 mL)	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Viscosidade (mP)	5,57	6,14	6,73	7,33	7,97	8,62

Calcular a massa molar média viscosimétrica do polímero sabendo que as constantes da equação de Mark-Houwling para o sistema a 25 °C são:  $a = 0,62$  e  $K = 3,7 \times 10^{-4}$  (válidas para concentrações expressas em g/100 mL).

5.13) Duas frações monodispersas de um polímero, com massas molares de 30000 g.mol<sup>-1</sup> e 50000 g.mol<sup>-1</sup>, respectivamente, são misturadas em quantidades iguais. Três gramas da

mistura são dissolvidas em 99 gramas de um solvente de viscosidade igual a 0,09 Pa.s. Estimar a viscosidade da solução resultante, na temperatura de 27 °C, se as constantes da equação de Mark-Houwink para o sistema são:  $K = 0,02$  e  $a = 0,5$  para concentrações expressas em  $\text{g.cm}^{-3}$ . A densidade da solução resultante é igual a  $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ .

**5.14)** Determinações efetuadas em ultracentrífuga forneceram para a hemoglobina humana um coeficiente de sedimentação de 4,46 svedbergs a 20 °C. Nessa temperatura o volume específico da proteína é de  $0,75 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e a densidade do solvente é igual a  $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$ . Sabendo que o coeficiente de difusão da hemoglobina, na mesma temperatura e para o mesmo solvente, é igual a  $6,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , calcular a massa molar da proteína.

**5.15)** Experiências levadas a efeito com uma determinada proteína dissolvida em água forneceram, na temperatura de 27 °C, um coeficiente de sedimentação igual a  $1 \times 10^{-12} \text{ s}$  e um coeficiente de difusão igual a  $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Considerando que a densidade da proteína, a 27 °C, é igual a  $1,40 \text{ g.cm}^{-3}$  e que nessa temperatura a água tem densidade igual a  $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$  e viscosidade igual a 10 mP, calcular: a) a massa molar da proteína; b) o coeficiente de atrito das macromoléculas; c) o coeficiente de atrito que as macromoléculas apresentariam se fossem esferas.

**5.16)** Em uma emulsão de óleo em água, o deslocamento médio das gotículas de óleo, verificado em intervalos de 10 s na temperatura de 27 °C, foi de  $(11,5 \mu\text{m})^2$ . Verificou-se também que as gotículas de óleo tendiam a se localizar na superfície e sedimentavam – 0,0012 mm em 30 horas. Sabendo que a densidade do óleo, a 27 °C, é igual a  $0,88 \text{ g.cm}^{-3}$  e a da água é igual a  $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$ , calcular: a) a massa das gotículas de óleo; b) o raio das gotículas de óleo.

**5.17)** Uma solução a 1% em peso de um polímero monodisperso apresenta, na temperatura de 25 °C, as seguintes propriedades:

- mobilidade eletroforética das partículas:  $8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$
- pressão osmótica da solução:  $1,444 \times 10^{-2} \text{ m}$  de solução
- constante dielétrica do solvente: 50
- densidade da solução:  $1250 \text{ kg/m}^{-3}$
- viscosidade do solvente:  $9 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$

As constantes da equação de Mark-Houwink, para concentrações expressas em  $\text{g.dL}^{-1}$ , são:  $K = 2,8 \times 10^{-4}$  e  $a = 0,5$ . Faça uma estimativa: a) da viscosidade da solução; b) do potencial eletrocinético das partículas.

**5.18)** Um polímero apresenta duas frações monodispersas: a fração *a* apresenta um coeficiente de difusão igual a  $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  e um coeficiente de sedimentação igual a  $1 \times 10^{-13} \text{ s}$  e a fração *b* apresenta um coeficiente de difusão igual a  $2,25 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  e um coeficiente de sedimentação igual a  $1,5 \times 10^{-13} \text{ s}$ . A partir desses dados, estimar a pressão osmótica de uma solução a 2 % em peso do polímero que contém quantidades equimoleculares das duas frações na temperatura de 127 °C, quando a densidade da solução é igual a  $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ . A

densidade do polímero a 27 °C é igual a 1,20 g.cm<sup>-3</sup> e a do solvente, nessa mesma temperatura é de 1,00 g.cm<sup>-3</sup>.

**5.19)** São preparadas duas soluções, *a* e *b*, ambas com frações monodispersas de um polímero com diferentes graus de polimerização. A solução *a*, contendo 2 g de polímero por 100 mL de solução, apresentou uma pressão osmótica de  $8,207 \times 10^{-3}$  atm na temperatura de 27 °C. Na temperatura de 77 °C, a relação entre os deslocamentos quadráticos médios das partículas da solução *a* e da solução *b*, correspondentes a um mesmo tempo, é igual a 1,2 e a relação entre os tempos necessários para que as partículas sedimentem igualmente, sob a ação da gravidade, é igual a 1,11. Calcular a massa molar das partículas da solução *b*. Considere a densidade das frações monodispersas como sendo iguais; a densidade do solvente igual a 1,1 g.cm<sup>-3</sup> a 27 °C e igual a 0,9 g.cm<sup>-3</sup> a 77 °C.

**5.20)** Preparou-se uma dispersão coloidal de partículas esféricas de raio igual a  $2,14 \times 10^{-6}$  cm em um solvente de densidade 1,1 g.cm<sup>-3</sup> a 27 °C. Verificou-se que, nesta temperatura, a sedimentação sob a ação da gravidade era numericamente igual ao deslocamento quadrático médio das partículas, tomado sobre um determinado sistema de eixos, quando ambos eram referidos a um mesmo intervalo de tempo. Calcular a densidade da substância que constitui as partículas.

**5.21)** Determinações da pressão osmótica de soluções de uma proteína *A* permitiram calcular um valor de  $\Pi/c$ , extrapolado para uma concentração nula, igual a 180.000 dina.cm.g<sup>-1</sup> na temperatura de 27 °C. Calcular a massa molar de uma outra proteína *B* cujo coeficiente de sedimentação é duas vezes maior que o coeficiente de sedimentação da proteína *A*, cujo coeficiente de difusão é metade daquele da primeira proteína. Os valores foram obtidos a 77 °C quando o solvente utilizado para preparar as soluções possuía uma densidade de 0,9 g.cm<sup>-3</sup>. A densidade aparente da proteína *A*, na temperatura de 77 °C é de 1,3 g.cm<sup>-3</sup> e a densidade aparente da proteína *B*, na mesma temperatura é de 1,5 g.cm<sup>-3</sup>.

**5.22)** Um polímero polidisperso pode se encontrar em solução sob duas formas, uma com grau de polimerização igual ao dobro da outra. Experiências levadas a efeito a 27 °C, com uma solução do polímero de menor grau de polimerização em um solvente, de densidade 1,1 g.cm<sup>-3</sup> e coeficiente de viscosidade 0,09 Pa.s, forneceram os seguintes resultados: concentração = 3 % em peso; fator de fricção das partículas =  $7,661 \times 10^{-8}$  g.s<sup>-1</sup>; coeficiente de sedimentação das partículas =  $2 \times 10^{-13}$  s; densidade da solução = 1,2 g.cm<sup>-3</sup>; densidade do polímero = 1,3 g.cm<sup>-3</sup>. A partir desses dados, estime a composição do soluto de uma solução a 2 % em peso do polímero polidisperso que, na temperatura de 27 °C, apresenta uma viscosidade de 0,11 Pa.s e uma densidade de 1,15 g.cm<sup>-3</sup>. As constantes da equação de Mark-Houwling, válidas para concentrações expressas em g.dL<sup>-1</sup> são:  $K = 3,12 \times 10^{-5}$  e  $a = 0,5$ .

**5.23)** Uma solução de macromoléculas, *A*, com 2 % em peso do soluto, foi submetida a testes físico-químicos resultando um coeficiente de sedimentação de  $3,741 \times 10^{-13}$  s e um coeficiente de difusão de  $3,03 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> na temperatura de 27 °C. Uma outra solução de macromoléculas, *B*, no mesmo solvente, com 1 % em peso, apresentou a 27 °C uma

pressão osmótica de 0,00451 atm. Calcular a massa molar média ponderal do soluto quando são misturados volumes iguais das duas soluções. ( $\rho_A=1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\rho_B=1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\rho_0= 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$  e  $\rho_{\text{soluções}}= 1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

## RESPOSTAS

- 5.1) 0,051 V  
5.2)  $-1,41 \times 10^{-2}$  V  
5.3)  $2,13 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$   
5.4)  $5,78 \times 10^{-5} \text{ m}$ ; nível mais alto no eletrodo negativo.  
5.5)  $3,67 \text{ mL.min}^{-1}$   
5.6)  $\langle \bar{M} \rangle_n = 105200 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $\langle \bar{M} \rangle_w = 140000 \text{ g.mol}^{-1}$   
5.7)  $1,11 \times 10^8 \text{ s}$ ; 16,7 min; 263,9 s  
5.8)  $157,6 \text{ kg.mol}^{-1}$   
5.9)  $154 \text{ kg.mol}^{-1}$   
5.10)  $K = 4,13 \times 10^{-3}$ ;  $a = 0,97$   
5.11)  $341900 \text{ g.mol}^{-1}$   
5.12)  $1,12 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$   
5.13) 0,1 Pa.s  
5.14)  $63 \text{ kg.mol}^{-1}$   
5.15)  $174,59 \text{ kg.mol}^{-1}$ ;  $8,28 \times 10^{-11} \text{ kg.s}^{-1}$ ;  $6,92 \times 10^{-11} \text{ kg.s}^{-1}$   
5.16)  $5,97 \times 10^{-20} \text{ kg}$ ;  $2,53 \times 10^{-8} \text{ m}$   
5.17)  $1,03 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ;  $1,86 \times 10^{-2} \text{ V}$   
5.18) 978 Pa  
5.19)  $79,9 \text{ kg.mol}^{-1}$   
5.20)  $3076 \text{ kg.m}^{-3}$   
5.21)  $426 \text{ kg.mol}^{-1}$   
5.22) 39 % com  $\bar{M} = 60000 \text{ g.mol}^{-1}$  e 61 % com  $\bar{M} = 120000 \text{ g.mol}^{-1}$   
5.23)  $46,67 \text{ kg.mol}^{-1}$



## 6. Cinética Química

O estudo da cinética química introduz a variável tempo nas transformações físico-químicas. Tempo não é uma variável termodinâmica, uma vez que a termodinâmica se preocupa apenas com a determinação do estado de equilíbrio sem cogitar do tempo necessário para que este seja atingido. A termodinâmica informa sobre a variação das propriedades de um sistema quando esse passa de um estado de equilíbrio para outro, mas em momento algum informa sobre o tempo necessário para que a transformação ocorra.

No estudo de uma transformação química, duas questões devem ser respondidas:

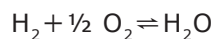
Que transformações irão ocorrer?

Com que velocidade as transformações ocorrerão?

A primeira questão é da alçada da termodinâmica, sendo respondida pelo cálculo da constante de equilíbrio que nos informa a composição do sistema quando o equilíbrio é atingido.

A segunda questão é objeto da cinética química e é tão importante como a primeira. Na prática é necessário que se tenha o conhecimento do tempo que será gasto numa transformação, seja por motivos práticos, seja por motivos econômicos.

A diferença entre termodinâmica e cinética fica bem clara se for considerada, como exemplo, a reação:



Sob o ponto de vista termodinâmico, este equilíbrio se encontra muito deslocado no sentido da formação da água, apresentando uma constante de equilíbrio com valor bastante elevado. No entanto, se misturarmos hidrogênio e oxigênio teremos de esperar vários anos até que se possa observar a formação de uma pequena quantidade de água. Isso significa que a reação, embora termodinamicamente favorável, é cineticamente muito lenta.

Quando uma transformação química ocorre, ela se dá, usualmente, através de uma série de etapas interdependentes constituintes do chamado mecanismo de reação. A identificação do mecanismo é um dos objetivos da cinética química. Sempre que uma reação ocorre em várias etapas, a etapa mais lenta será a etapa determinante da velocidade do processo como um todo. A etapa mais lenta é denominada etapa limitante do processo.

Outro objetivo da cinética química é investigar e entender os detalhes das reações químicas que não podem ser subdivididas em processos de menor complexidade molecular. Tais processos são ditos elementares e fazem parte do mecanismo de reação que nada mais é que uma série de processos elementares. Esses processos são mais facilmente estudados em fase gasosa porquanto, na fase líquida, o papel das moléculas de solvente não pode ser desprezado.

Podemos definir a cinética química como sendo o estudo da velocidade das reações químicas e dos fatores que a influenciam. Para o estudo da cinética química são necessários conhecimentos de: Teoria Cinética dos Gases, Fenômenos de Transporte e Físico-Química de Superfícies.

O estudo de uma reação química inicia pela termodinâmica, através das seguintes etapas:

a) Entalpia padrão de reação,  $\Delta H_{298}^0$

É a primeira das informações termodinâmicas e pode ser facilmente obtida utilizando os valores tabelados de entalpias de formação,  $\Delta H_{298}^0$ . Há uma grande disponibilidade de tabelas termodinâmicas com os valores correspondentes a um grande número de substâncias. Eventualmente o valor de  $\Delta H_{298}^0$  obtido deverá ser calculado para uma temperatura diferente da qual ele se encontra tabelado. Isso é bastante frequente, pois normalmente as reações não são realizadas na temperatura de 25 °C, mas sim a uma temperatura que permita que o estado de equilíbrio seja atingido mais rapidamente. Sendo necessário calcular  $\Delta H_{298}^0$  para outra temperatura, integra-se a equação de Kirchhoff.

$$\left[ \frac{\partial(\Delta H^0)}{\partial T} \right]_p = \Delta C_p^0 \quad (6.1)$$

b) Energia de Gibbs padrão,  $\Delta G^0$

Obtido o valor da entalpia de reação, o passo seguinte é a determinação da energia de Gibbs, que pode ser calculada através dos valores tabelados de  $\Delta G^0$  para as diversas substâncias participantes da reação, ou utilizando os valores tabelados de entropias  $S^0$  e a relação  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ .

c) Constante de equilíbrio

A constante de equilíbrio é a informação última da termodinâmica. A constante de equilíbrio nos informa até que ponto a transformação irá se realizar e é dada pela expressão:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (6.2)$$

Quando a reação for realizada a uma temperatura diferente de 25 °C, a constante de equilíbrio pode ser calculada, na nova temperatura, pela equação de van 't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (6.3)$$

Com a constante de equilíbrio terminam as informações que podem ser obtidas através da termodinâmica. Informações sobre o tempo necessário para que o estado de equilíbrio seja atingido devem ser buscadas na cinética química.

A cinética química é importante sob diversos aspectos: para a Físico-Química, é importante no estudo de estabilidade, estrutura e natureza da ligação química; para a Química Orgânica é importante no estudo de reatividade e mecanismo de reação; na Engenharia Química é importante no desenvolvimento de teorias de combustão, explosões, transferência de massa e energia e no cálculo de reatores.

## 6.1 – CLASSIFICAÇÃO DAS REAÇÕES

As reações químicas podem ser classificadas em homogêneas e heterogêneas. Tanto uma como outra podem se realizar com ou sem a presença de um catalisador, sendo subdivididas em catalisadas e não-catalisadas. Reações homogêneas são reações que se realizam em uma única fase e, quando catalisadas, o catalisador deve estar nesta mesma fase. As reações heterogêneas se realizam em pelo menos duas fases e seu tratamento cinético é mais complexo uma vez que a transferência de massa entre as fases passa a fazer parte do processo.

Há um grupo de reações que não se enquadra em nenhum dos tipos acima, como é o caso das reações enzimáticas. As enzimas são biocatalisadores com dimensões coloidais e o sistema reacional é dito micro heterogêneo, não sendo nem homogêneo nem heterogêneo. O mesmo ocorre com as reações de chama, das quais participam partículas em suspensão com dimensões coloidais. Tais sistemas são tratados como homogêneos ou como heterogêneos dependendo das características apresentadas.

## 6.2 – VELOCIDADE DE REAÇÃO

Em sistemas homogêneos, a velocidade de reação é uma função da temperatura, da pressão e da composição do sistema. Em sistemas heterogêneos, pelo fato da substância ter que passar de uma fase para a outra durante o processo, a transferência de massa e de energia passam a ser importantes. Num processo que envolve várias etapas, a etapa mais lenta será a determinante da cinética do processo. Eventualmente a etapa mais lenta pode não ser uma etapa química e a cinética, nesse caso, pode ser determinada por uma etapa de difusão, adsorção etc.

A velocidade de reação deve se referir a um determinado componente do sistema reacional. Para um componente genérico  $i$  a velocidade específica é definida por:

$$v_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (6.4)$$

sendo  $V$  o volume de fluido reagente e  $dn_i/dt$  a variação do número de mols do componente  $i$  com o tempo.

Quando o volume do sistema reacional é constante, costuma-se utilizar a variação da concentração do componente com o tempo para exprimir a velocidade de reação. Sendo a concentração definida como o número de mols do componente  $i$  por unidade de volume, pode-se escrever:

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad \text{ou} \quad n_i = C_i V \quad (6.5)$$

Derivando a equação (6.5) em relação ao tempo, obtém-se:

$$\frac{dn_i}{dt} = C_i \frac{dV}{dt} + V \frac{dC_i}{dt}$$

Substituindo este valor na equação (6.4), resulta:

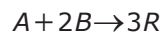
$$v_i = \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{V} \frac{dV}{dt} \quad (6.6)$$

Em sistemas onde o volume é constante,  $dV/dt=0$  e a equação (6.6) se reduz a:

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (6.7)$$

Quando uma reação química ocorre, há uma diminuição da concentração dos reagentes com o passar do tempo e um correspondente aumento da concentração dos produtos da reação. Como não é conveniente considerar uma velocidade negativa, convencionou-se representar a velocidade de formação por  $dC_i/dt$  e a velocidade de decomposição por  $-dC_i/dt$ .

É importante indicar o componente ao qual se refere a velocidade pois, dependendo da estequiometria, os valores serão diferentes. Tome-se, por exemplo, a reação:



Nesta reação, a estequiometria indica que sempre que um mol de  $A$  reagir, reagirão dois mols de  $B$  e, como consequência, serão formados três mols de  $R$ . É fácil verificar que a velocidade de decomposição de  $B$  será o dobro da velocidade de decomposição de  $A$ . Por outro lado, a velocidade de formação de  $R$  será o triplo da velocidade de decomposição de  $A$ . Estas relações podem ser expressas como:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dC_R}{dt} = v_R \quad (6.8)$$

sendo  $v_R$  a chamada velocidade de reação, que definida dessa forma se torna independente do componente ao qual ela se refere. A equação (6.8) pode ser posta sob uma forma mais compacta, representando por  $v_i$  o coeficiente estequiométrico com sinal negativo para os reagentes e com sinal positivo para os produtos.

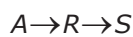
$$v_R = \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (6.9)$$

Em relação à estequiometria, as reações podem ser classificadas em reações simples e reações múltiplas. Reações simples são representadas por uma única equação estequiométrica e possuem uma única expressão de velocidade.



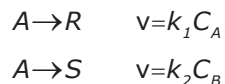
Reações múltiplas são representadas por mais de uma equação estequiométrica e possuem mais de uma expressão de velocidade. As reações múltiplas podem ser reações: em série, em paralelo, mistas e reversíveis.

Reações em série, ou reações consecutivas, são reações do tipo:

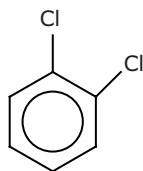


As reações em série são encontradas nas séries radiativas em que um radioisótopo decai formando um outro radioisótopo que por sua vez também irá se decompor e assim sucessivamente.

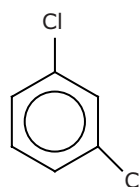
As reações em paralelo, ou reações competitivas, são reações do tipo:



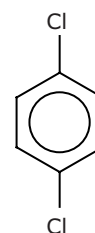
Reações em paralelo são comuns em Química Orgânica e ocorrem, por exemplo, quando se faz a cloração do clorobenzeno resultando os três isômeros representados a seguir:



o-diclorobenzeno



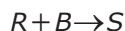
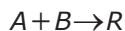
m-diclorobenzeno



p-diclorobenzeno

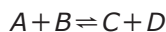
Os isômeros irão se formar com velocidades diferentes dependendo das constantes de velocidade das respectivas reações.

Reações mistas são sistemas de reações que envolvem reações em paralelo e reações em série, dependendo dos componentes considerados, por exemplo:

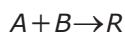


Considerando  $A$ ,  $R$  e  $S$ , temos uma reação em série. Por outro lado, se considerarmos  $B$ ,  $R$  e  $S$  temos uma reação em paralelo. Dependendo da estequiometria, vários tipos de sistemas de reações mistas podem ser encontrados.

As reações reversíveis também podem ser consideradas reações múltiplas, uma vez que são constituídas por uma reação direta oposta a uma reação inversa, como no sistema:



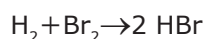
Em relação ao mecanismo, as reações podem ser subdivididas em reações elementares e reações não-elementares. Reações elementares são reações que ocorrem em uma única etapa. Nas reações elementares a equação estequiométrica descreve exatamente o processo, como é o caso da reação:



Sendo esta reação uma reação elementar, o mecanismo pelo qual ela ocorre consiste no choque de uma molécula  $A$  com uma molécula  $B$  dando origem ao produto  $R$ . Nesse caso, a velocidade da reação vai depender da frequência de colisões entre  $A$  e  $B$ , ou seja:

$$v = kC_A C_B$$

As reações ditas não-elementares ocorrem através de um mecanismo constituído por várias etapas elementares. Nesse caso não há correspondência entre a equação estequiométrica e a expressão de velocidade, uma vez que a equação estequiométrica representa apenas o resultado global do processo. Um exemplo de reação não-elementar é a reação de formação do HBr:

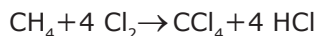


que fornece, experimentalmente, para a velocidade de formação do HBr:

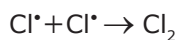
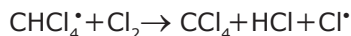
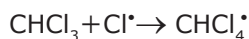
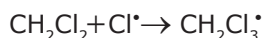
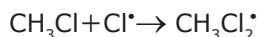
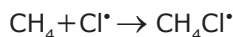
$$v_{HBr} = \frac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{k_2 + k_3 \left( \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}} \right)}$$

Esta expressão de velocidade indica que a reação não ocorre da forma simples como representado pela equação estequiométrica, mas sim através de um mecanismo mais complexo constituído por uma série de reações elementares.

Reações aparentemente simples podem se realizar através de uma série de etapas elementares que constituem o mecanismo da reação. Assim é que a reação:



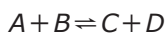
apresenta o seguinte mecanismo:



Cada uma dessas reações é uma reação elementar com velocidade característica. A soma de todas essas etapas dá, como resultado, a transformação representada pela equação estequiométrica.

### 6.3 – EQUILÍBRIO QUÍMICO EM REAÇÕES ELEMENTARES

Para bem caracterizar a diferença entre a termodinâmica e a cinética, vamos considerar o equilíbrio químico sob ponto de vista cinético. Considere-se a reação reversível:



Supondo que ambas as reações, tanto a reação direta como a reação inversa, sejam reações elementares, as seguintes expressões de velocidade podem ser escritas:

$$v_1 = k_1 C_A C_B \quad v_2 = k_2 C_C C_D$$

Ao ser atingido o equilíbrio, a velocidade da reação inversa será igual à velocidade da reação direta, o que permite escrever:

$$k_1 C_A C_B = k_2 C_C C_D$$

portanto,

$$\frac{k_1}{k_2} = \left( \frac{C_C C_D}{C_A C_B} \right)_{eq} = K_c \quad (6.10)$$

A equação (6.10) fornece a constante estequiométrica de equilíbrio e mostra que a mesma pode ser obtida a partir das constantes de velocidade da reação direta e da reação inversa. A termodinâmica possibilita o cálculo da constante estequiométrica de equilíbrio,  $K_c$ , e conseqüentemente o cálculo da relação entre as constantes de velocidade,  $k_1/k_2$ . No entanto, a termodinâmica não fornece meios de calcular o valor individual das constantes de velocidade.

Em relação à equação (6.10), é importante salientar que a mesma é válida apenas quando ambas as reações, direta e inversa, forem reações elementares e que a constante de equilíbrio obtida é a constante estequiométrica e não a constante termodinâmica de equilíbrio.

O equilíbrio químico se caracteriza por ser um equilíbrio dinâmico. Uma vez atingido o estado de equilíbrio, as reações direta e inversa continuam ocorrendo, porém, com a mesma velocidade. Esta é a forma como a cinética química considera o equilíbrio químico, ou seja, reações elementares opostas ocorrendo com a mesma velocidade.

Para a termodinâmica, o equilíbrio químico se caracteriza por ser o estado de menor energia de Gibbs do sistema, sendo definido por:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T,P} = 0 \quad (6.11)$$

A equação (6.11) nos diz que o coeficiente de variação da energia de Gibbs com o grau de avanço da reação é nulo quando o sistema está em equilíbrio sob condição de temperatura e pressão constantes. Em outras palavras se pode dizer que qualquer afastamento do estado de equilíbrio acarreta um aumento na energia de Gibbs, ou,  $(\Delta G)_{T,P} \geq 0$  para qualquer afastamento do equilíbrio.



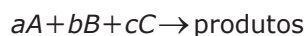
Uma terceira forma de caracterizar o equilíbrio químico é considerá-lo sob o ponto de vista estatístico. Nesse caso, o equilíbrio químico corresponde ao estado mais provável do sistema, ou seja, aquele que apresenta a maior probabilidade de ocorrer.

#### 6.4 – MOLECULARIDADE E ORDEM DE REAÇÃO

O conceito de molecularidade só se aplica a reações elementares ou a etapas elementares de uma reação não-elementar. Denomina-se molecularidade de uma reação ao número de espécies reagentes que tomam parte numa etapa elementar da reação. A molecularidade sempre se refere a uma etapa elementar e só pode ser expressa por números inteiros.

Reações com molecularidade 1 são ditas monomoleculares, com molecularidade dois são bimoleculares e com molecularidade três são trimoleculares. A grande maioria das reações é monomolecular ou bimolecular. Raramente são encontradas reações trimoleculares e não existem reações com molecularidade maior que três.

O conceito de ordem de reação está relacionado à expressão de velocidade. Define-se ordem de reação como sendo a soma dos expoentes aos quais aparecem elevadas as concentrações na expressão de velocidade. Assim, se uma reação do tipo:



apresentar uma expressão de velocidade,

$$v = k C_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma$$

diz-se que a reação é de ordem global  $\alpha + \beta + \gamma$ , sendo de ordem  $\alpha$  em relação a  $A$ , de ordem  $\beta$  em relação a  $B$  e de ordem  $\gamma$  em relação a  $C$ . A ordem de reação pode assumir qualquer valor entre 0 e 3, inclusive valores fracionários. Reações de terceira ordem são muito raras e não são conhecidas reações de ordem superior a três.

É importante observar que os expoentes aos quais aparecem elevadas as concentrações,  $\alpha, \beta, \gamma$  não estão, necessariamente relacionados aos coeficientes estequiométricos.

Exemplos típicos de reações de primeira ordem são os decaimentos radiativos. A dissociação do HI constitui um exemplo de uma reação de segunda ordem. As reações de terceira ordem são raras e um exemplo é a reação do óxido nítrico com o oxigênio. Reações de ordem zero são encontradas entre as reações enzimáticas e as reações fotoquímicas.

Nem sempre uma reação química possui uma ordem de reação explícita. No caso de uma reação não-elementar como a reação do hidrogênio com o bromo, a expressão de velocidade é demasiado complexa para que se possa definir uma ordem de reação.

## 6.5 – CONSTANTE DE VELOCIDADE

A constante de velocidade é a constante de proporcionalidade que aparece nas expressões de velocidade. Teoricamente, a constante de velocidade pode ser definida como sendo a velocidade da reação quando todas as concentrações forem unitárias.

Considerando uma expressão de velocidade do tipo,

$$v = kC_A C_B$$

verifica-se que a constante de velocidade não é adimensional. A constante de velocidade, multiplicada pelas concentrações dos reagentes elevadas às respectivas ordens de reação, deve fornecer unidades de velocidade de reação, ou seja, concentração por unidade de tempo. Assim, dependendo da ordem de reação, teremos unidades diferentes para a constante de velocidade. Para uma reação cuja ordem global seja igual a  $n$ , a constante de velocidade terá por unidades: tempo<sup>-1</sup> concentração<sup>(1-n)</sup>.

É importante observar que, apenas no caso das reações de primeira ordem a constante de velocidade tem por unidade tempo<sup>-1</sup>. Para qualquer outra ordem de reação teremos um termo de concentração na unidade da constante de velocidade. Por essa razão as reações de primeira ordem apresentam propriedades características diferentes das demais ordens de reação.

Em cinética química é usual exprimir o tempo em segundos e a concentração em mol.L<sup>-1</sup> ou molécula.cm<sup>-3</sup>. Dependendo das unidades utilizadas para exprimir a concentração costuma-se distinguir as constantes de velocidade utilizando  $k_M$  quando a concentração é expressa em mol.L<sup>-1</sup> e  $k_N$  quando a concentração é expressa em molécula.cm<sup>-3</sup>.

Em se tratando de gases, a pressão pode ser utilizada como uma forma de exprimir a concentração quando a reação é realizada a volume e temperatura constantes. Nesse caso, a pressão é proporcional à concentração, uma vez que:

$$P_i V = n_i RT \quad P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

Para uma reação em fase gasosa, é possível escrever uma expressão de velocidade do tipo:

$$v = k_p P_A^\alpha P_B^\beta$$

Os subscritos,  $M$ ,  $N$  e  $P$ , nas constantes de velocidade não são normalmente utilizados a não ser que haja possibilidade de confusão entre os valores. No entanto, é importante notar que, muitas vezes, é necessário indicar o componente ao qual se refere à constante de velocidade, pois dependendo da estequiometria da reação, os valores de  $k$  podem ser diferentes para cada componente.

Vamos considerar, por exemplo, a reação:



para a qual se podem escrever as expressões de velocidade:

$$v_B = k' C_B C_D^2$$

$$v_D = k'' C_B C_D^2$$

$$v_T = k''' C_B C_D^2$$

A estequiometria determina que:

$$v_B = \frac{1}{2} v_D = \frac{1}{3} v_T$$

o que leva a concluir que:

$$k' = \frac{1}{2} k'' = \frac{1}{3} k'''$$

Em um caso como esse, é necessário especificar a qual componente se refere a constante de velocidade, uma vez que os valores serão diferentes.

## 6.6 – CINÉTICA DAS REAÇÕES HOMOGÊNEAS A VOLUME CONSTANTE

A cinética química pode ser dividida em cinética empírica e cinética teórica. A cinética empírica não prescinde das medidas experimentais e todo o estudo é feito a partir de dados obtidos experimentalmente. Por outro lado, a cinética teórica procura desenvolver teorias que permitam o cálculo de constantes de velocidade sem a necessidade de realizar a reação. Tais cálculos se baseiam em teoria cinética, termodinâmica estatística e mecânica quântica. Vamos tratar inicialmente da chamada cinética empírica.

Todo estudo cinético de um processo é feito acompanhando a variação da concentração de um reagente ou de um produto da reação com o tempo. A determinação de concentrações por meios químicos é sempre um processo demorado e tem o inconveniente de perturbar o sistema quando da retirada de uma amostra. Embora os métodos químicos de análise forneçam bons resultados, os métodos físicos são preferidos por apresentarem por serem rápidos e por não perturbarem o sistema.

Qualquer propriedade física associada à concentração pode ser utilizada para seguir a cinética de uma reação, com a vantagem de permitir um acompanhamento contínuo sem a

necessidade de retirar amostras do sistema. Entre as propriedades físicas mais utilizadas para essa finalidade podem-se citar: absorção de radiação eletromagnética na região visível, ultravioleta ou infravermelho, índice de refração, desvio do plano de luz polarizada, condutividade etc.

Em se tratando de gases, é usual seguir o progresso da reação por medidas de pressão a volume constante ou por medidas de volume a pressão constante.

As reações podem ser conduzidas em dois tipos de reatores: reatores descontínuos, ou em batelada e reatores contínuos. Reatores descontínuos são de uso comum em laboratório e na indústria. São reatores de manejo simples, operando a temperatura e pressão constantes, que se prestam para reações lentas e simples. Num reator descontínuo, os reagentes são carregados no reator, aguarda-se o tempo necessário para que a reação ocorra até o ponto desejado e descarrega-se o reator que fica assim pronto para nova operação. Os reatores descontínuos têm custo operacional baixo e requerem pouco equipamento de controle.

Os reatores contínuos são constituídos basicamente por uma tubulação na qual reagentes são alimentados numa extremidade e produtos da reação são descarregados, de forma contínua, na outra extremidade. Os reatores contínuos podem ter as mais variadas dimensões, desde alguns centímetros até vários metros de comprimento. Reatores contínuos se prestam para reações heterogêneas, reações complexas e reações rápidas. São reatores de operação mais complexa, requerendo equipamento de controle sofisticado. O tempo que os reagentes permanecem dentro do reator, denominado tempo de residência, depende das dimensões do mesmo e da vazão do sistema reacional. A reação prossegue ao mesmo tempo em que os reagentes se deslocam através no reator, e com isso a coordenada temporal é transformada em coordenada espacial. É possível seguir o progresso da reação retirando amostras ao longo do reator, o que equivale a retirar amostras em diferentes tempos de reação.

Na Figura 6.1 estão representados, esquematicamente, os dois tipos de reatores.

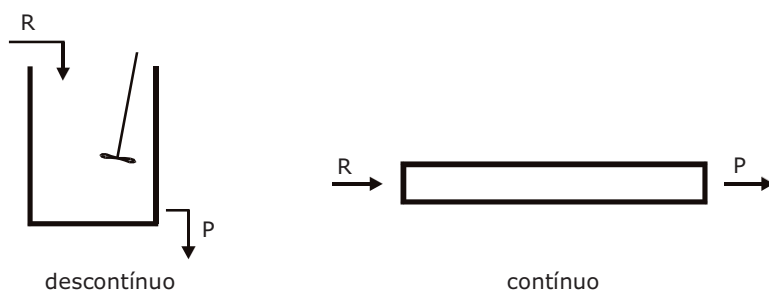


Figura 6.1 – Tipos de reatores.

## 6.7 – REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM

Considere-se uma reação monomolecular, irreversível, de primeira ordem, ocorrendo a volume constante, do tipo:



Reações de primeira ordem são reações em que a velocidade é diretamente proporcional à concentração do reagente. Para uma reação de primeira ordem pode-se escrever:

$$v = kC_A$$

Representando por  $-dC_A/dt$  a velocidade de decomposição de  $A$ , resulta, para este sistema, a seguinte equação diferencial:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (6.12)$$

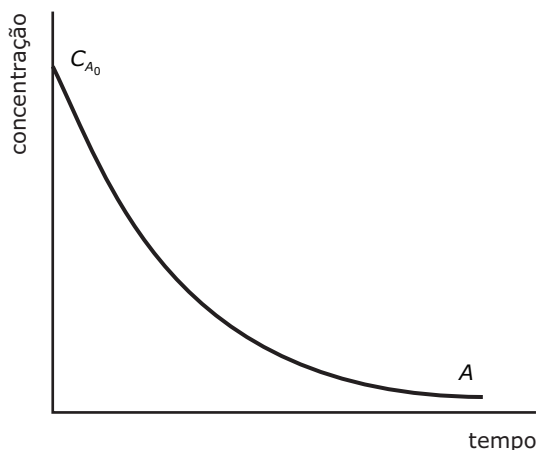
Separando as variáveis, a equação (6.12) pode ser integrada entre limites, resultando:

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t k dt$$
$$\ln \left( \frac{C_{A_0}}{C_A} \right) = kt \quad (6.13)$$

A equação (6.13) é a equação integrada correspondente a uma cinética de primeira ordem. Esta equação pode ser posta sob forma exponencial, resultando:

$$C_A = C_{A_0} \exp(-kt) \quad (6.14)$$

De acordo com a equação (6.14), no caso de uma cinética de primeira ordem, a concentração do reagente decai exponencialmente com o tempo tendendo assintoticamente a zero conforme mostrado no gráfico da Figura 6.2.



**Figura 6.2** – Variação da concentração com o tempo para uma cinética de primeira ordem.

Vamos definir a taxa de conversão, ou simplesmente conversão do reagente como sendo a fração do reagente transformada em produtos num determinado tempo, como sendo:

$$X_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \quad (6.15)$$

ou, em função do número de mols:

$$n_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} \quad (6.16)$$

Da equação (6.15), tira-se:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X_A) \quad (6.17)$$

Usando o resultado da equação (6.17) podemos fazer uma troca de variáveis e escrever a equação (6.12) em função de  $X_A$ :

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k C_{A_0} (1 - X_A)$$

Dividindo ambos os membros por  $C_{A_0}$ , resulta:

$$\frac{dX_A}{dt} = k (1 - X_A) \quad (6.18)$$

Separando as variáveis e integrando a equação (6.18), obtém-se:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1-X_A} = \int_0^t k dt$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) = kt \quad (6.19)$$

Da equação (6.19) se pode obter o valor do tempo necessário para atingir uma determinada conversão numa reação de primeira ordem:

$$t = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) \quad (6.20)$$

Esta troca de variáveis, com a introdução do conceito de conversão, é especialmente útil no caso de reações de primeira ordem. É importante notar que, nesse caso, o tempo necessário para atingir uma determinada conversão é independente da concentração inicial, o que é uma característica das reações de primeira ordem.

A equação (6.19) é uma relação linear que permite determinar se um sistema segue uma cinética de primeira ordem. Assim, num gráfico relacionando  $\ln[1/(1-X_A)]$  com  $t$ , os pontos experimentais devem permitir o traçado de uma reta se o sistema obedecer a uma cinética de primeira ordem. O coeficiente angular da reta obtida neste gráfico é igual à constante de velocidade  $k$ , conforme mostrado na Figura 6.3.

É interessante observar que a constante de velocidade pode ser determinada sem que haja necessidade de conhecer a concentração inicial. Essa é uma característica das reações de primeira ordem não encontrada em nenhuma outra ordem de reação.

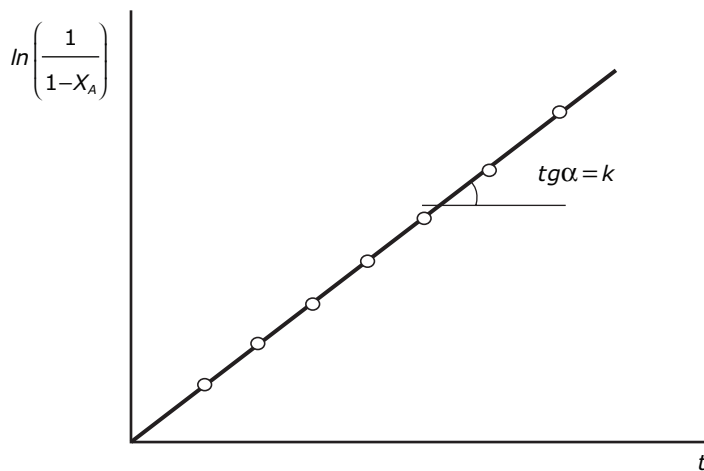


Figura 6.3 – Determinação gráfica da constante de velocidade para uma cinética de primeira ordem.

### Meia-vida

Denomina-se meia-vida de uma reação ao tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza à metade do seu valor anterior. No caso das reações de primeira ordem, este conceito é particularmente útil uma vez que a meia-vida está relacionada diretamente com a constante de velocidade.

A meia-vida de uma reação de primeira ordem é calculada facilmente a partir da equação (6.20) fazendo  $X_A=0,5$ . Resulta:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (6.21)$$

De acordo com a equação (6.21), fornecer a meia-vida de uma reação de primeira ordem equivale a fornecer a constante de velocidade, uma vez que a meia-vida não depende da concentração inicial. A meia-vida é muito utilizada em reações de primeira ordem pelo fato de dar uma ideia física da velocidade de reação melhor que a própria constante de velocidade. Para as demais ordens de reação, a meia-vida depende da concentração inicial, não permitindo que se obtenha a constante de velocidade, a menos que se conheça a concentração inicial.

Note-se que o tipo de análise que foi feito é válido para reações de primeira ordem monomoleculares, não sendo válido para uma reação de primeira ordem que apresente, por exemplo, uma equação de velocidade do tipo:

$$v = kC_A^{0,4}C_B^{0,6}$$

#### Exemplo 6.1

Uma amostra de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  contendo o radioisótopo  $^{32}\text{P}$ , cuja meia-vida é de 14,3 dias, foi encomendada por um hospital. A entrega do radioisótopo sofreu um atraso e o mesmo só chegou ao hospital quatro semanas depois de ter sido produzido. Calcular a fração da atividade original da amostra que foi recebida pelo hospital.

Sendo a reação de primeira ordem, a constante de velocidade é calculada pela equação (6.21).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{14,3} = \frac{0,693}{14,3} = 4,85 \times 10^{-2} \text{ dias}$$



Considerando que 4 semanas correspondem a 28 dias e usando a equação (6.20)

$$t = \frac{1}{k} \ln \left( \frac{1}{1 - X_A} \right) = \frac{1}{4,85 \times 10^{-2}} \ln \left( \frac{1}{1 - X} \right)$$

$$X = 0,257$$

### Exemplo 6.2

Uma substância  $A$  se decompõe de acordo com uma cinética de primeira ordem do tipo  $2A \rightarrow 3B$ . Partindo de concentrações iguais de  $A$  e  $B$  verifica-se que, decorridos 15 minutos do início da reação, a concentração de  $B$  é igual ao dobro da concentração de  $A$ . Calcular a meia-vida do reagente  $A$ .

Partindo de  $C_{A_0} = C_{B_0}$  sabe-se que, para  $t = 15$ ,  $C_B = 2C_A$ . Considerando a estequiometria pode-se escrever,

$$\frac{3C_{A_0} X_A}{2} + C_{B_0} = 2C_{A_0} (1 - X_A)$$

Resulta  $X_A = 0,286$  e a meia-vida pode ser agora calculada a partir da constante de velocidade por,

$$k = \frac{1}{15} \ln \left( \frac{1}{1 - 0,286} \right) \quad k = 0,0225 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{0,0225} = 30,85 \text{ min}$$

## 6.8 – REAÇÕES DE ORDEM ZERO

Reações de ordem zero são reações nas quais a velocidade de reação é constante, independente da concentração do reagente. Reações de ordem zero são sempre reações não-elementares, sendo encontradas entre as reações fotoquímicas e as reações enzimáticas no início.

Para uma reação de ordem zero, do tipo  $A \rightarrow$  produtos, se pode escrever:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \quad (6.22)$$

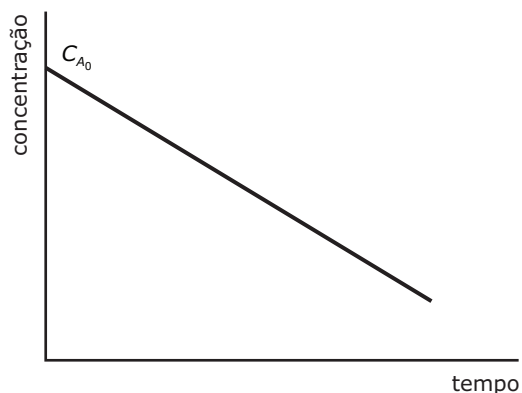
Integrando a equação (6.22), resulta:

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} -dC_A = \int_0^t k dt$$
$$C_A = C_{A_0} - kt \quad (6.23)$$

A equação (6.23) nos diz que, para uma reação de ordem zero, a concentração do reagente decai linearmente com o passar do tempo, como mostrado na Figura 6.4.

Alternativamente, fazendo uma troca de variável e introduzindo a taxa de conversão, obtém-se:

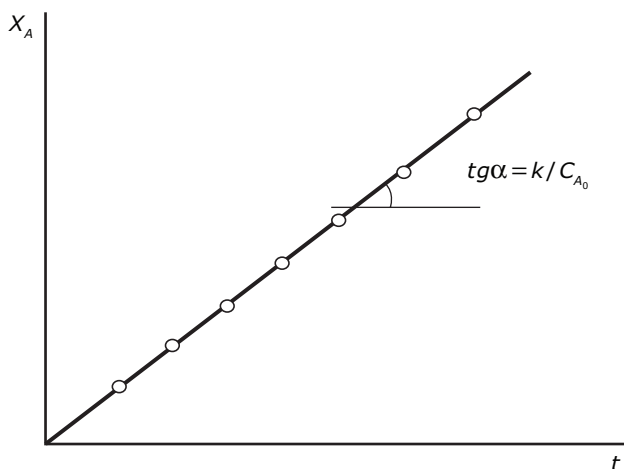
$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k$$
$$\int_0^{X_A} C_{A_0} dX_A = \int_0^t k dt$$
$$C_{A_0} X_A = kt$$
$$t = \frac{C_{A_0} X_A}{k} \quad (6.24)$$



**Figura 6.4** – Variação da concentração com o tempo para uma cinética de ordem zero.

A equação (6.24) permite calcular o tempo necessário para atingir uma determinada conversão no caso de uma reação de ordem zero.

Para determinar se uma reação segue uma cinética de ordem zero, pode-se fazer um gráfico relacionando  $X_A$  com  $t$ , como mostrado na Figura 6.5. Se os pontos experimentais permitirem o traçado de uma reta, a reação será de ordem zero e o coeficiente angular da reta obtida fornecerá o valor  $k/C_{A_0}$ .



**Figura 6.5** – Determinação gráfica da constante de velocidade de uma reação de ordem zero.

As reações de ordem zero são, geralmente, reações heterogêneas catalisadas ocorrendo com várias etapas intermediárias. A etapa determinante da velocidade da reação é, normalmente, uma etapa dependente da superfície disponível e independente da concentração.

No transcurso da reação, a concentração dos reagentes pode diminuir a ponto dos estágios dependentes da concentração passarem a ser importantes. Quando isso ocorre, a reação deixa de ser de ordem zero e passa a ser de primeira ordem.

Este mecanismo ocorre nas reações enzimáticas. As enzimas são biocatalisadores que atuam sobre um reagente, denominado substrato. No início da reação, a quantidade de substrato é grande e o fator determinante da velocidade da reação é a superfície da enzima que atua como catalisador. Sendo a superfície constante e estando a mesma saturada, a velocidade da reação é constante. Com o passar do tempo, a concentração do substrato diminui e a superfície da enzima deixa de estar saturada. Nessas condições o fator determinante da velocidade da reação passa a ser a concentração do substrato e a reação fica sendo de primeira ordem, como mostrado na Figura 6.6.

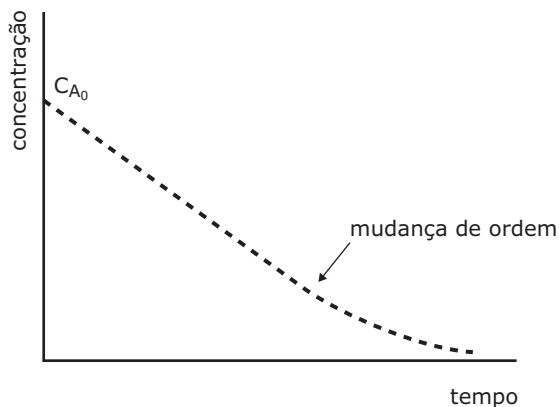


Figura 6.6 – Mudança de ordem numa reação de ordem zero.

A meia-vida de uma reação de ordem zero é obtida a partir da equação (6.24), fazendo  $C_A = C_{A_0}/2$ , resultando:

$$t_{1/2} = \frac{C_{A_0}}{2k} \quad (6.25)$$

Como se pode ver, pela equação (6.25), a meia-vida de uma reação de ordem zero depende da concentração inicial do reagente.

### Exemplo 6.3

A reação em fase gasosa  $Z \rightarrow P + 2Q$  ocorre em um reator a volume constante e, em determinadas condições, é de ordem zero. Partindo de Z, a uma pressão inicial de 5 atm, verifica-se que 15 minutos depois de iniciada a reação a pressão total atinge 5,7 atm. Calcular a pressão total do sistema 150 minutos após o início da reação.

A pressão total do sistema é dada por  $P=P_Z+P_P+P_Q$ . As pressões individuais de Z, P e Q, são obtidas por,

$$P_Z = P_{Z_0}(1+X_Z) \quad P_P = P_{Z_0}X_Z \quad P_Q = 2P_{Z_0}X_Z$$

Somando essas três pressões parciais obtém-se  $P=P_{Z_0}(1+2X_Z)$ . Substituindo os valores correspondentes a  $t=15$  min, resulta

$$5,7 = 5(1+ 2X_Z) \quad X_Z = 0,07$$

Sendo a cinética de ordem zero, a constante de velocidade é obtida por

$$k = \frac{5 \times 0,07}{15} = 0,0233 \text{ atm}\cdot\text{min}^{-1}$$

Para um tempo de 150 min,  $X_Z = \frac{0,0233 \times 150}{5} = 0,699$  e a pressão total será igual a

$$P = 5(1+2 \times 0,699) = 11,99 \text{ atm}$$

## 6.9 – REAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM

Ao tratarmos de reações de segunda ordem, é preciso ter presente que estas reações podem ser monomoleculares ou bimoleculares. No primeiro caso, um único reagente se decompõe segundo uma cinética de segunda ordem e se pode escrever:



No caso mais geral, as reações de segunda ordem são bimoleculares e envolvem dois reagentes, podendo-se escrever:



Para cada um desses casos, a equação diferencial resultante será diferente e eles devem ser tratados separadamente. Vamos considerar, inicialmente, as reações de segunda ordem monomoleculares. Nesse caso, a reação será, necessariamente, uma reação não-elementar, para a qual se pode escrever a seguinte equação diferencial:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (6.26)$$

Fazendo uma troca de variáveis, na equação (6.26), para introduzir a conversão,  $X_A$ , como já foi feito no caso das reações de primeira ordem, obtém-se:

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A_0}^2 (1 - X_A)^2$$

Dividindo membro a membro por  $C_{A_0}$ , resulta:

$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A_0} (1 - X_A)^2 \quad (6.27)$$

Separando as variáveis da equação (6.27) pode-se integrar a equação resultante:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = \int_0^t kC_{A_0} dt$$

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = kC_{A_0} t \quad (6.28)$$

Da equação (6.28), se obtém o tempo necessário para atingir uma determinada conversão no caso de uma reação de segunda ordem monomolecular:

$$t = \frac{1}{kC_{A_0}} \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (6.29)$$

A meia-vida pode agora ser facilmente obtida fazendo  $X_A = 0,5$  na equação (6.29)

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_{A_0}} \quad (6.30)$$

Como era de se esperar, a meia-vida para uma reação de segunda ordem depende da concentração inicial do reagente.

Para saber se uma reação monomolecular obedece a uma cinética de segunda ordem, pode-se utilizar a equação (6.28). De acordo com essa equação, um gráfico relacionando  $X_A/(1-X_A)$  com  $t$ , no caso de uma reação de segunda ordem, deve permitir o traçado de uma reta cujo coeficiente angular fornecerá o valor  $kC_{A_0}$ . Com o valor do coeficiente angular pode ser obtida a constante de velocidade, desde que se conheça a concentração inicial.

### Exemplo 6.4

A reação em fase gasosa  $A \rightarrow 2B + C$  apresenta uma constante de velocidade, na temperatura de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , igual a  $0,02\text{ atm}^{-1}\text{min}^{-1}$ . Calcular a composição do sistema nessa temperatura quando se parte de uma mistura em quantidades iguais de  $A$ ,  $B$  e  $C$  a uma pressão total de  $30\text{ atm}$  e se permite que a reação transcorra por  $5\text{ min}$ .

Sendo as quantidades iniciais de  $A$ ,  $B$  e  $C$  iguais, podemos escrever:

$$P_{A_0} = 10\text{ atm} \quad P_{B_0} = 10\text{ atm} \quad P_{C_0} = 10\text{ atm}$$

Sendo a reação de segunda ordem,  $X_A$  é calculado por:

$$t = \frac{1}{kP_{A_0}} \frac{X_A}{1 - X_A} \quad 5 = \frac{1}{0,02 \times 10} \left( \frac{X_A}{1 - X_A} \right)$$

resulta  $X_A = 0,5$  e as pressões dos participantes da reação podem agora ser calculadas.

$$P_A = P_{A_0} (1 - X_A) = 10 (1 - 0,5) = 5\text{ atm}$$

$$P_B = P_{B_0} + 2P_{A_0} X_A = 10 + 2 \times 10 \times 0,5 = 20\text{ atm}$$

$$P_C = P_{C_0} + P_{A_0} X_A = 10 + 10 \times 0,5 = 15\text{ atm}$$

O segundo tipo de reações de segunda ordem, constituído pelas reações bimoleculares de segunda ordem em que participam dois reagentes, é mais frequente e apresenta uma equação estequiométrica do tipo:



Nesse caso, para estabelecer a equação diferencial correspondente, é necessário distinguir duas situações possíveis: a reação pode ser iniciada com a proporção estequiométrica dos reagentes ou com uma proporção não-estequiométrica. Para cada uma destas situações a integração da equação diferencial resultante será diferente.

Ainda que a reação seja iniciada com uma proporção não estequiométrica dos reagentes, esses irão reagir sempre na proporção determinada pela estequiometria. Em outras palavras, no caso da reação (6.31), independentemente da proporção inicial dos reagentes, sempre que  $a$  mols de  $A$  reagirem,  $b$  mols de  $B$  irão reagir para formar os produtos. Pode-se então escrever:

$$\frac{C_{A_0} X_A}{C_{B_0} X_B} = \frac{a}{b} \quad (6.32)$$

A equação (6.32) é válida tanto no caso de se iniciar a reação com a proporção estequiométrica dos reagentes como no caso de se iniciar com a proporção não-estequiométrica. Conhecidas, pois, as concentrações iniciais, é sempre possível estabelecer uma relação entre  $X_A$  e  $X_B$ .

No caso particular em que a reação é iniciada com a proporção estequiométrica dos reagentes, tem-se:

$$\frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} = \frac{a}{b}$$

o que substituído na equação (6.32) nos mostra que iniciando com a proporção estequiométrica dos reagentes teremos sempre  $X_A = X_B$ .

Para a reação (6.31), pode-se escrever:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A C_B$$

ou, trocando as variáveis:

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k_A C_{A_0} (1 - X_A) C_{B_0} (1 - X_B)$$

Dividindo ambos os membros por  $C_{A_0}$ , e lembrando que, sendo a proporção dos reagentes estequiométrica,  $X_A = X_B$ :

$$\frac{dX_A}{dt} = k_A C_{B_0} (1 - X_A)^2 \quad (6.33)$$

A equação (6.33) é semelhante à equação (6.27), válida para as reações de segunda ordem monomoleculares. Quando integrada, a equação (6.33) fornece:

$$t = \frac{1}{k_A C_{B_0}} \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (6.34)$$



É importante observar, nesse caso, que sendo utilizada a constante de velocidade  $k_A$ , aparece na equação a concentração inicial  $C_{B_0}$ . Da mesma forma, se fosse utilizada a constante  $k_B$ , apareceria na equação final a concentração  $C_{A_0}$ . A equação obtida seria análoga à equação (6.34) e teria a forma:

$$t = \frac{1}{k_B C_{A_0}} \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (6.35)$$

Esse detalhe não tem importância quando os coeficientes estequiométricos  $a$  e  $b$  são iguais, mas afetará o resultado quando esses coeficientes forem diferentes. Basta lembrar que se  $a \neq b$ ,  $k_A \neq k_B$ .

### Exemplo 6.5

A reação genérica  $R + 2S \rightarrow 2P$  é de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes e ocorre em um reator a volume constante. A constante de velocidade em relação a  $R$ , na temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , é igual a  $0,03 \text{ bar}^{-1}\text{min}^{-1}$ . Partido de 2 bar de  $R$ , 4 bar de  $S$  e 2 bar de  $P$ , na temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , calcular o tempo necessário para que as pressões de  $S$  e  $P$  se igualem. Qual será a pressão total do sistema quando isso ocorrer?

De acordo com a estequiometria, as pressões dos participantes da reação em qualquer instante serão iguais a:

$$P_R = P_{R_0} (1 - X) \quad P_S = P_{S_0} (1 - X) \quad P_P = P_{P_0} + P_{S_0} X$$

Quando as pressões de  $S$  e  $P$  se igualarem podemos escrever:

$$P_{S_0} (1 - X) = P_{P_0} + P_{S_0} X$$

$$4(1 - X) = 2 + 4X$$

$$X = 0,25$$

Agora podem ser calculadas as pressões parciais dos participantes da reação bem como a pressão total do sistema:

$$P_R = 2(1 - 0,25) = 1,5 \text{ bar}$$

$$P_S = 4(1 - 0,25) = 3 \text{ bar}$$

$$P_p = 2 + 4 \times 0,25 = 3 \text{ bar}$$

$$P = 1,5 + 3 + 3 = 7,5 \text{ bar}$$

O tempo necessário para que isso ocorra será dado por:

$$t = \frac{1}{k_R P_{S_0}} \frac{X}{1-X} = \frac{1}{0,03 \times 4} \left( \frac{0,25}{1-0,25} \right) = 2,78 \text{ s}$$

Vamos agora considerar a mesma reação (6.31), mas iniciando com uma proporção não estequiométrica dos reagentes. Nesse caso, de acordo com a equação (6.32),  $X_A \neq X_B$  uma vez que  $C_{A_0}/C_{B_0} \neq a/b$ . Por essa razão, é preferível trabalhar diretamente com as concentrações, deixando de lado a taxa de conversão na integração da equação diferencial resultante. Assim, para a reação (6.31), pode-se escrever:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A C_B \quad (6.36)$$

Considerando que os reagentes são sempre consumidos na proporção estequiométrica:

$$\frac{C_{A_0} - C_A}{C_{B_0} - C_B} = \frac{a}{b}$$

e, portanto:

$$C_B = C_{B_0} - \frac{b}{a}(C_{A_0} - C_A)$$

Substituindo esse valor na equação (6.36):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A \left[ C_{B_0} - \frac{b}{a}(C_{A_0} - C_A) \right] \quad (6.37)$$

Separando as variáveis e integrando a equação (6.37), resulta:

$$\frac{1}{C_{B_0} - \frac{b}{a} C_{A_0}} \ln \left( \frac{C_A}{\frac{b}{a} C_A + C_{B_0} - \frac{b}{a} C_{A_0}} \right)_{C_{A_0}}^{C_A} = k_A t$$

Substituindo os limites de integração, chega-se a:

$$\ln \left( \frac{C_A}{C_B} \right) = \frac{bC_{A_0} - aC_{B_0}}{a} k_A t + \ln \left( \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} \right) \quad (6.38)$$

A equação (6.38), válida apenas quando a reação é iniciada com a proporção não-estequiométrica dos reagentes, é uma relação linear como mostrado na Figura 6.7. O coeficiente angular da reta obtida poderá ser positivo ou negativo, dependendo das concentrações iniciais dos reagentes.

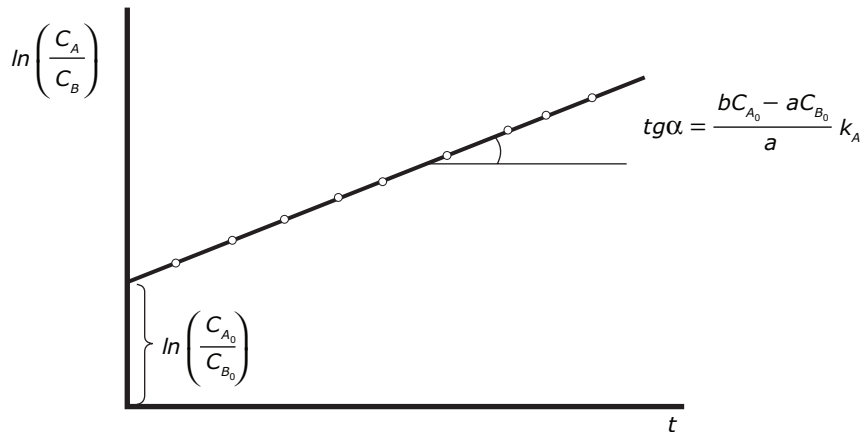


Figura 6.7 – Reação de segunda ordem iniciada com a proporção não-estequiométrica dos reagentes.

### Exemplo 6.6

A reação  $A + 2B \rightarrow 3C$ , de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes, é realizada num reator isotérmico de volume igual a 1 litro. A constante de velocidade da reação, em relação a  $A$ , é igual a  $3 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Calcule o tempo necessário para que as concentrações de  $A$  e  $B$  sejam iguais quando se parte de 10 mols de  $A$  e 15 mols de  $B$ .

Sendo a reação de segunda ordem iniciada com a proporção não-estequiométrica dos reagentes, usa-se a equação (6.38). Sendo o volume do reator igual a 1 litro, as concentrações, expressas em mol.L<sup>-1</sup>, são numericamente iguais ao correspondente número de mols.

$$\ln \left( \frac{C_A}{C_B} \right) = \frac{bC_{A_0} - aC_{B_0}}{a} k_A t + \ln \left( \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} \right)$$

Substituindo os valores correspondentes para  $C_A = C_B$ , calcula-se o tempo.

$$\ln 1 = \frac{2 \times 10 - 1 \times 15}{1} \times 3 \times 10^{-2} t + \ln \left( \frac{10}{15} \right)$$

$$t = 2,70 \text{ min}$$

## 6.10 – REAÇÕES DE TERCEIRA ORDEM

Reações de terceira ordem são raramente encontradas e não nos preocuparemos em integrar as equações correspondentes. O procedimento a ser adotado é o mesmo que foi utilizado até aqui para as demais ordens de reação.

As reações de terceira ordem podem ser dos seguintes tipos:



No caso particular em que  $A + B + C \rightarrow \text{produtos}$ , iniciando com a proporção estequiométrica dos reagentes, obtém-se:

$$t = \frac{1}{k_A} \left[ \frac{1}{(C_{A_0} - C_{B_0})(C_{A_0} - C_{C_0})} \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} + \frac{1}{(C_{B_0} - C_{C_0})(C_{B_0} - C_{A_0})} \ln \frac{C_{B_0}}{C_B} + \frac{1}{(C_{C_0} - C_{A_0})(C_{C_0} - C_{B_0})} \ln \frac{C_{C_0}}{C_C} \right]$$

## 6.11 – REAÇÕES MONOMOLECULARES DE ORDEM $n$

Considere-se uma reação monomolecular de ordem genérica  $n$ . Para uma reação desse tipo se pode escrever:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

Fazendo uma troca de variáveis, obtém-se:

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A_0}^n (1 - X_A)^n$$

Dividindo por  $C_{A_0}$ , resulta:

$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A_0}^{n-1} (1 - X_A)^n$$

Separando as variáveis e integrando, obtém-se:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^n} = \int_0^t kC_{A_0}^{n-1} dt$$

$$t = \frac{1}{kC_{A_0}^{n-1} (n-1)} [(1 - X_A)^{1-n} - 1] \quad (6.39)$$

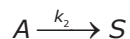
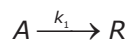
A equação (6.39) permite calcular o tempo necessário para atingir uma determinada conversão em uma reação monomolecular de ordem genérica  $n$ . A equação é válida para qualquer valor de  $n$  diferente de 1. No caso de  $n = 1$ , a integração resultaria em um valor diferente. Fazendo  $X_A = 0,5$  na equação (6.39) obtém-se uma expressão para a meia-vida de uma equação monomolecular de ordem  $n$  diferente de 1.

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} C_{A_0}^{1-n} \quad (6.40)$$

A equação (6.40) permite afirmar que sempre que  $n \neq 1$ , a meia-vida da reação dependerá da concentração inicial. A única ordem de reação para a qual a meia-vida é independente da concentração inicial é a ordem 1, para a qual não se pode aplicar a equação (6.40).

## 6.12 – REAÇÕES EM PARALELO

Reações em paralelo são reações múltiplas do tipo,



Nesse caso, temos duas equações estequiométricas e duas expressões de velocidade. Para um estudo cinético é necessário acompanhar a variação da concentração com o tempo de, pelo menos, dois componentes. A concentração do terceiro componente poderá então ser obtida por diferença.

Supondo que ambas as reações sejam reações de primeira ordem, o seguinte sistema de equações diferenciais pode ser escrito:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A$$

Considerando a equação que fornece a velocidade de decomposição de  $A$ , verifica-se que a mesma corresponde à equação diferencial de uma cinética de primeira ordem cuja constante de velocidade é igual à soma das constantes de velocidade das reações individuais,  $k_1 + k_2$ . Da integração dessa equação resulta:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \left( \frac{1}{1 - X_A} \right)$$

Por outro lado, é fácil mostrar que a concentração de  $A$  varia com o tempo de acordo com um decaimento exponencial representado por:

$$C_A = C_{A_0} \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (6.41)$$

O sistema se comporta como uma reação de primeira ordem cuja constante de velocidade é igual a  $k_1 + k_2$ , razão pela qual esse valor é denominado de constante aparente de velocidade da reação e se pode escrever  $k_{ap} = k_1 + k_2$ . As variações das concentrações de  $R$  e

$S$  com o tempo podem ser obtidas resolvendo as respectivas equações diferenciais. Para o componente  $R$ , temos:

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A \quad (6.42)$$

Substituindo o valor de  $C_A$ , obtido em (6.41) na equação (6.42):

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_{A_0} \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (6.43)$$

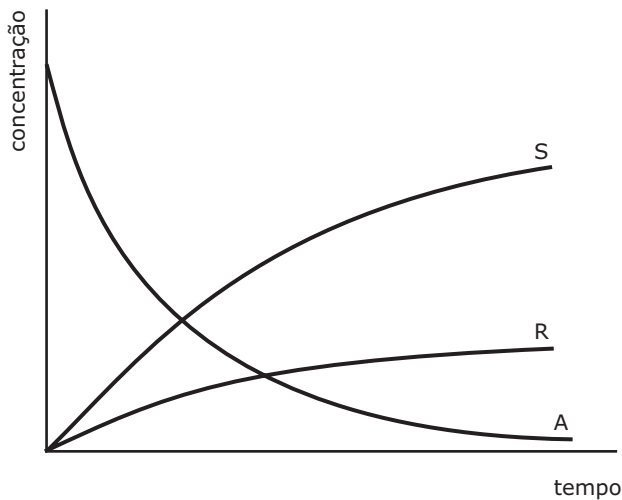
Integrando a equação (6.43) e supondo que se parta de  $A$  puro, obtém-se para a concentração de  $R$  o valor:

$$C_R = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\} \quad (6.44)$$

Analogamente se obtém para a concentração de  $S$ :

$$C_S = \frac{k_2 C_{A_0}}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\} \quad (6.45)$$

Usando as equações (6.41), (6.44) e (6.45) o gráfico da Figura 6.8 pode ser traçado. Neste gráfico, verifica-se que  $A$  decai exponencialmente tendendo assintoticamente a zero enquanto que  $R$  e  $S$  crescem exponencialmente numa proporção que depende dos valores das constantes  $k_1$  e  $k_2$ .



**Figura 6.8** – Variação das concentrações com o tempo para reações em paralelo.

Considerando a estequiometria das reações, verifica-se que para qualquer valor de tempo, quando se parte de  $A$  puro, é válida a relação:

$$C_A + C_R + C_S = C_{A_0} \quad (6.46)$$

Das equações que fornecem as velocidades de formação de  $R$  e  $S$ , é possível obter a relação:

$$\frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2}$$

Integrando essa relação, resulta:

$$\frac{C_R - C_{R_0}}{C_S - C_{S_0}} = \frac{k_1}{k_2}$$

Quando se parte de  $A$  puro,  $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$  e se pode escrever:

$$\frac{C_R}{C_S} = \frac{k_1}{k_2} \quad (6.47)$$

A equação (6.47) mostra que a proporção em que  $R$  e  $S$  se formam depende da relação que existe entre as respectivas constantes de velocidade. Esta proporção só pode ser alterada modificando as constantes de velocidade, o que é possível de ser feito por variação da temperatura. Esse recurso é frequentemente utilizado quando se deseja aumentar o rendimento em um dos produtos resultantes de um sistema de reações em paralelo. Se aumentarmos a temperatura, por exemplo, ambas as reações terão suas constantes de velocidade aumentadas, mas em proporções diferentes, de tal forma que o aumento da temperatura irá favorecer uma das reações. Pela mesma razão, um abaixamento da temperatura irá favorecer a outra das reações em paralelo.

É possível calcular o rendimento máximo que pode ser obtido em relação a cada um dos produtos. Para tanto, vamos considerar que se parta de  $A$  puro e que a reação ocorra de forma completa, de tal forma que a equação (6.46) se reduz a:

$$C_R + C_S = C_{A_0} \quad (6.48)$$

Da equação (6.47), se obtém a relação:

$$\frac{C_R}{C_R + C_S} = \frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (6.49)$$



A equação (6.49) permite calcular a fração máxima de  $A$  que pode ser transformada em  $R$ , ou seja, o rendimento máximo em  $R$ . Analogamente, o rendimento máximo em  $S$ , é dado por:

$$\frac{C_S}{C_{A_0}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad (6.50)$$

As equações anteriores se aplicam a um sistema de reações em paralelo onde ambas as reações são de primeira ordem. Outros sistemas de reações em paralelo podem ser encontrados incluindo outras ordens de reação. Nesses casos, o sistema de equações diferenciais será diferente e deverá ser resolvido para que sejam obtidas as equações que permitem calcular a concentração de cada um dos componentes do sistema.

### Exemplo 6.7

Em uma reação de nitratação, partindo de 1 mol de nitrobenzeno, verificou-se que, após 20 minutos de reação, a concentração do nitrobenzeno havia sido reduzida à metade do valor inicial e o sistema era constituído por 93 % de m-dinitrobenzeno e 7 % de o-dinitrobenzeno. Calcular o valor das constantes de velocidade sabendo que ambas as reações são de primeira ordem em relação ao nitrobenzeno.

Como se trata de um sistema de reações em paralelo, temos:

$$t = \frac{1}{k_m + k_o} \ln \left( \frac{1}{1 - X} \right)$$

Sabendo que  $X=0,5$  para  $t=20$  min.

$$20 = \frac{1}{k_m + k_o} \ln \left( \frac{1}{1 - 0,5} \right)$$

de onde se obtém  $k_m + k_o = 0,0347 \text{ min}^{-1}$ . Por outro lado, sabe-se que  $k_m/k_o = 93/7$ . Resolvendo o sistema de duas equações com duas incógnitas, chega-se a:

$$k_m = 0,0322 \text{ min}^{-1} \quad \text{e} \quad k_o = 0,0024 \text{ min}^{-1}$$

## 6.13 – REAÇÕES EM SÉRIE

Reações em série são reações do tipo:



Sendo ambas as reações de primeira ordem, pode-se escrever o seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{dt} &= k_1 C_A \\ \frac{dC_R}{dt} &= k_1 C_A - k_2 C_R \\ \frac{dC_S}{dt} &= k_2 C_R \end{aligned}$$

A concentração de  $A$  varia com o tempo de acordo com uma cinética de primeira ordem, cuja equação integrada fornece:

$$C_A = C_{A_0} \exp(-k_1 t) \quad (6.51)$$

A concentração de  $R$ , que é o intermediário nesse sistema de reações, varia com o tempo de acordo com a equação:

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

Substituindo nessa equação o valor de  $C_A$  obtido em (6.51):

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_{A_0} \exp(-k_1 t) - k_2 C_R$$

o que pode ser escrito como:

$$\frac{dC_R}{dt} + k_2 C_R = k_1 C_{A_0} \exp(-k_1 t) \quad (6.52)$$

A equação (6.52) é uma equação diferencial não homogênea de primeira ordem e de primeiro grau. Resolvendo essa equação obtém-se uma expressão que fornece a concentração de  $R$  em função do tempo.

Equações diferenciais do tipo da equação (6.52) são frequentes em cinética química e podem ser resolvidas com o auxílio de um fator integrante. A equação pode ser representada genericamente por:

$$\frac{dy}{dx} + Py = Q \quad (6.53)$$

A equação (6.53) apresenta um termo que inclui a derivada de  $y$ , um termo em  $y$  e um termo independente de  $y$ . Multiplicando essa equação por  $e^{\int P dx}$ , resulta:

$$e^{\int P dx} dy + e^{\int P dx} Py dx = Q e^{\int P dx} dx \quad (6.54)$$

O membro esquerdo da equação (6.54) é agora a diferencial exata de  $ye^{\int P dx}$ , de tal forma que a solução da equação (6.54) é:

$$ye^{\int P dx} = \int Q e^{\int P dx} dx + C$$

Aplicando essa solução à equação (6.52), para a qual o fator integrante é  $e^{k_2 t}$ , temos:

$$C_R e^{k_2 t} = \int k_1 C_{A_0} e^{-k_1 t} e^{k_2 t} dx + C$$

$$C_R e^{k_2 t} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A_0} e^{-k_1 t} e^{k_2 t} dx + C \quad (6.55)$$

A constante de integração,  $C$ , pode ser determinada considerando que, quando se parte de  $A$  puro, para  $t=0$ ,  $C_R=0$ . Obtém-se, então:

$$C = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A_0}$$

Substituindo esse valor em (6.55), resulta:

$$C_R e^{k_2 t} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A_0} e^{-k_1 t} e^{k_2 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A_0}$$

de onde se obtém:

$$C_R = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A_0} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (6.56)$$

A expressão para  $C_S$  pode ser obtida considerando que  $C_A + C_R + C_S = C_{A_0}$  uma vez que, para o sistema de reações considerado, o número total de mols é constante. Sendo conhecidos os valores de  $C_{A_0}$ ,  $C_A$  e  $C_R$ , a concentração de  $S$  será dada por:

$$C_S = C_{A_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (6.57)$$

Se a segunda reação do sistema de reações em série for muito mais rápida que a primeira, a equação (6.57) se reduz a:

$$C_S = C_{A_0} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (6.58)$$

A equação (6.58) nos mostra que sendo a primeira reação a etapa mais lenta do sistema de reações, ela é a etapa determinante da velocidade de formação de  $S$ . Analogamente, se a segunda reação for a etapa lenta, a equação (6.57) se reduz a:

$$C_S = C_{A_0} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (6.59)$$

As curvas que representam as concentrações de  $A$ ,  $R$  e  $S$  em função do tempo estão representadas na Figura 6.9. A concentração de  $A$  decai exponencialmente com o tempo e tende assintoticamente a zero. A concentração do intermediário  $R$  cresce até um valor máximo e depois decresce tendendo assintoticamente a zero. A concentração de  $S$  cresce e tende ao valor  $C_{A_0}$ . Em qualquer instante de tempo, a soma das concentrações de  $A$ ,  $R$  e  $S$  é constante e igual a  $C_{A_0}$ .

O tempo para que  $R$  atinja a concentração máxima no sistema pode ser calculado a partir da equação (6.56), derivando e igualando a zero esta equação.

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}) = 0$$

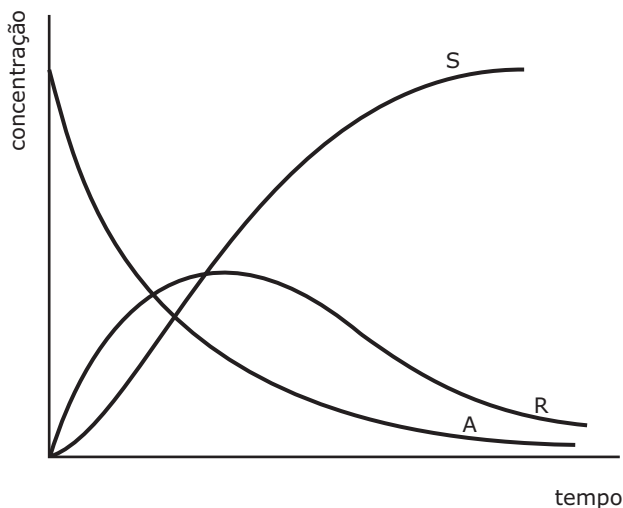


Figura 6.9 – Variação das concentrações dos componentes numa reação em série.

de onde se obtém o tempo para que  $C_R$  atinja o valor máximo:

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (6.60)$$

Substituindo esse valor na equação (6.56) pode-se calcular o valor correspondente à concentração máxima de  $R$ .

$$C_{R_{\max}} = C_{A_0} \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (6.61)$$

### Exemplo 6.8

Em um reator isotérmico de volume constante ocorre o sistema de reação  $U \rightarrow Y \rightarrow Z$ . Sabe-se que a meia-vida de  $U$  é igual a 1 minuto e independe da quantidade inicial do reagente, ao passo que a constante de velocidade da segunda reação é  $k_2 = 2 \text{ min}^{-1}$ . Partindo de 10 móis de  $U$  e 15 móis de  $Y$ , calcule a composição do sistema no instante em que a quantidade de  $U$  for igual a 5 móis.

Sendo as reações de primeira ordem, a constante de velocidade da primeira reação será obtida por  $k_1 = 0,693/t_{1/2} = 0,693/1 = 0,693 \text{ min}^{-1}$ .

Como se parte de  $n_U = 10$ , o número de móis de  $U$  será igual a 5 quando houver decorrido uma meia-vida, ou seja,  $t = 1 \text{ min}$ .

O número de móis de  $Y$  será dado por:

$$n_Y = \frac{k_1 n_{U_0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + n_{Y_0} e^{-k_2 t}$$

A segunda parcela da conta da decomposição de  $Y$ , inicialmente presente no sistema, de acordo com uma cinética de primeira ordem com constante de velocidade  $k_2$ . Substituindo os valores:

$$n_Y = \frac{0,693 \times 10}{2 - 0,693} (e^{-0,693} - e^{-2}) + 15 e^{-2} = 3,96 \text{ móis}$$

O número de móis de  $Z$  é obtido por diferença:

$$n_Z = n_{U_0} - n_U + n_{Y_0} - n_Y = 10 - 5 + 15 - 3,96 = 16,04$$

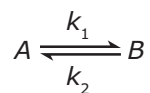
A composição do sistema será:

$$n_U = 5 \text{ móis} \quad n_Y = 3,96 \text{ móis} \quad n_Z = 16,04 \text{ móis}$$

## 6.14 – REAÇÕES REVERSÍVEIS

Vamos considerar, inicialmente, o caso de reações reversíveis de primeira ordem, isto é, uma reação de primeira ordem oposta a uma outra também de primeira ordem.

Seja uma reação do tipo:



Para essa reação, quando se parte de  $A$  puro, as concentrações de  $A$  e  $B$  são dadas por:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X_A) \quad C_B = C_{A_0} X_A$$

Pode-se então escrever:

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A_0} (1 - X_A) - k_2 C_{A_0} X_A$$

Dividindo membro a membro por  $C_{A0}$ , resulta:

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1(1 - X_A) - k_2 X_A \quad (6.62)$$

Quando o equilíbrio é atingido, a velocidade da reação inversa se torna igual à velocidade da reação direta e  $dX_A/dt=0$ . A equação (6.62) pode então ser escrita:

$$k_1(1 - X_{Ae}) = k_2 X_{Ae} \quad (6.63)$$

Na equação (6.63), a conversão  $X_{Ae}$  é um valor particular de conversão que corresponde à conversão quando o sistema atinge o equilíbrio. Substituindo o valor de  $k_2$ , obtido em (6.63) na equação (6.62), obtém-se:

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1(1 - X_A) - \frac{k_1(1 - X_{Ae})}{X_{Ae}} X_A \quad (6.64)$$

Rearranjando e separando as variáveis:

$$\frac{dX_A}{X_{Ae} - X_A} = k_1 X_{Ae} dt \quad (6.65)$$

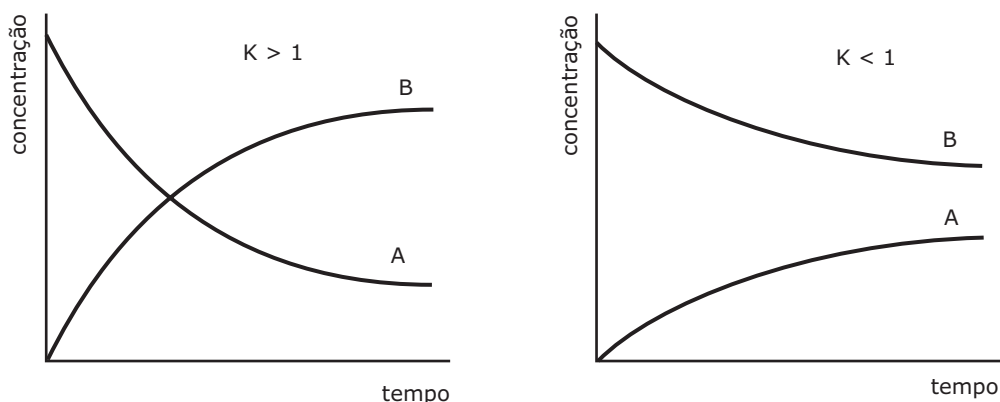
Integrando a equação (6.65) chega-se a:

$$t = \frac{X_{Ae}}{k_1} \ln \left( \frac{X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A} \right) \quad (6.66)$$

A equação (6.66) permite calcular o tempo necessário para atingir uma determinada conversão em um sistema de reações reversíveis sendo ambas de primeira ordem e iniciando a reação com o reagente puro. O valor da conversão no equilíbrio corresponde à conversão máxima que o sistema pode atingir. Este valor depende das constantes de equilíbrio da reação direta e da reação inversa e pode ser obtido a partir da equação (6.63), sendo igual a:

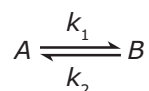
$$X_{Ae} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (6.67)$$

As curvas características de um sistema de reações reversíveis estão representadas na Figura 6.10 para uma constante de equilíbrio maior que 1 e para uma constante de equilíbrio menor que 1.



**Figura 6.10** – Curvas características de um sistema de reações reversíveis do tipo  $A \rightleftharpoons B$ , para  $K > 1$  e  $K < 1$ .

Em um sistema de reações reversíveis, se a reação for iniciada quando já existe alguma quantidade dos produtos presente, não é conveniente o uso da conversão uma vez que ela seria teoricamente diferente de zero no tempo zero. Nesses casos é preferível trabalhar diretamente com as concentrações dos participantes da reação. Considere-se um sistema de reações reversíveis de primeira ordem do tipo:



Para essa reação podemos escrever:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_2 C_B \quad (6.68)$$

Sendo  $C_{A_0}$  e  $C_{B_0}$  as concentrações iniciais de  $A$  e  $B$ , pode-se exprimir a concentração de  $B$  por:

$$C_B = C_{B_0} + (C_{A_0} - C_A) = (C_{B_0} + C_{A_0}) - C_A$$

Substituindo esse valor na equação (6.68), obtém-se:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_2 (C_{B_0} + C_{A_0}) - k_2 C_A$$

$$\frac{dC_A}{dt} = k_2 (C_{A_0} + C_{B_0}) - (k_1 + k_2) C_A$$



Equação que integrada fornece:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \left( \frac{k_1 C_{A_0} - k_2 C_{B_0}}{k_1 C_A - k_2 C_B} \right) \quad (6.69)$$

Muitas vezes é conveniente exprimir a equação (6.69) em termos da constante de equilíbrio,  $K_c$ , obtendo-se então:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \left( \frac{K_c C_{A_0} - C_{B_0}}{K_c C_A - C_B} \right) \quad (6.70)$$

### Exemplo 6.9

Em um reator isotérmico ocorre a reação reversível  $Z \rightleftharpoons Y$  cujas constantes de velocidade são  $k_1 = 6 \text{ h}^{-1}$  e  $k_2 = 2 \text{ h}^{-1}$ . O reator é carregado com 100 mols de  $Z$  e a reação deve ser interrompida quando a velocidade de formação de  $Y$  for inferior a  $160 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ . Calcule por quanto tempo o reator deve operar antes de ser interrompida a reação.

A velocidade de formação de  $Y$  será dada por:  $v_Y = k_1 n_Z - k_2 n_Y$ .

Substituindo os valores conhecidos, pode-se calcular  $n_Z$ .

$$6n_Z = 2(1000 - n_Z) = 160 \quad n_Z = 270$$

A conversão de  $Z$  no equilíbrio é obtida a partir das constantes de velocidade.

$$X_{Z_e} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{6}{6 + 2} = 0,75$$

Quando  $n_Z = 270$ , a conversão de  $Z$  será igual a:

$$X_Z = \frac{1000 - 270}{1000} = 0,73$$

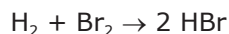
Agora o tempo pode ser calculado usando a equação (6.66)

$$t = \frac{X_{Z_e}}{k_1} \ln \left( \frac{X_{Z_e}}{X_{Z_e} - X_Z} \right) = \frac{0,75}{6} \ln \left( \frac{0,75}{0,75 - 0,73} \right) = 0,453 \text{ h}$$

## 6.15 – MECANISMO DE REAÇÃO

A cinética química é uma ferramenta importante para o estudo dos mecanismos de reação. Comparando a expressão cinética teórica, que se obtém a partir de um mecanismo proposto, com a expressão experimental, é possível comprovar se o mecanismo proposto é um mecanismo adequado. Por outro lado, a partir da expressão cinética experimental de velocidade é possível deduzir um mecanismo para a reação em questão.

Considere-se, por exemplo, a reação de formação do gás bromídrico a partir de hidrogênio e bromo. Esta reação foi estudada por M. Bodenstein e S.C. Lind [*Z.Physik.Chem.*, 57,168,(1906)]. Anteriormente, Bodenstein havia estudado a reação de formação do gás iodídrico, a partir do hidrogênio e do iodo, resultando uma cinética de segunda ordem. No entanto, para a reação,



a determinação experimental da velocidade se adaptava à expressão:

$$v_{\text{HBr}} = \frac{k_1 C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{k_2 + k_3 \left( \frac{C_{\text{HBr}}}{C_{\text{Br}_2}} \right)} \quad (6.71)$$

A expressão de velocidade mostra que a reação é inibida pelo HBr, uma vez que a sua velocidade de formação diminui quando a concentração do mesmo aumenta. Nos estágios iniciais, quando  $C_{\text{HBr}}/C_{\text{Br}_2} \ll k_2$ , a ordem global da reação é igual a 3/2.

Durante treze anos não se encontrou uma explicação satisfatória para esse comportamento. Um mecanismo foi então proposto por J.A. Christiansen, K.F. Herzfeld e N. Polanyi, consistindo nas seguintes etapas:

- (1)  $\text{Br}_2 \longrightarrow \text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet$
- (2)  $\text{Br}^\bullet + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{H}^\bullet$
- (3)  $\text{H}^\bullet + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{Br}^\bullet$
- (4)  $\text{H}^\bullet + \text{HBr} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}^\bullet$
- (5)  $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet \longrightarrow \text{Br}_2$

Cada uma dessas etapas corresponde a uma reação elementar com constante de velocidade própria. Na etapa (1), denominada etapa de iniciação, são formados radicais livres bromo como resultado da dissociação do bromo. Nas etapas (2) e (3), denominadas etapas de propagação, os radicais livres reagem com as espécies químicas formando HBr. Note-se que o radical formado na etapa (2) participa da etapa (3) na qual se forma um radical que irá

participar da etapa (2). Essas duas etapas são autossustentáveis, uma vez que uma fornece o radical livre necessário para que a outra ocorra. A etapa (4) é uma etapa de inibição na qual ocorre destruição do HBr previamente formado. A inibição é proporcional a  $C_{HBr}/C_{Br_2}$ . Tendo em vista que HBr e  $Br_2$  competem, o átomo removido deve ser o  $H^\bullet$  de preferência ao  $Br^\bullet$ .

Para que se possa calcular a expressão de velocidade resultante do mecanismo proposto, é necessário utilizar a chamada hipótese do estado estacionário. Como os radicais livres que participam do mecanismo são intermediários extremamente reativos, é razoável supor que sua concentração no sistema seja sempre muito baixa. Por outro lado, devido à grande reatividade dos radicais livres, eles atingem um estado estacionário logo após o início da reação. Um estado estacionário é atingido quando a velocidade de decomposição dos radicais livres é igual à sua velocidade de formação. Nessas condições, a concentração dos radicais livres passa a ser constante e independente do tempo.

Considerando as etapas nas quais o HBr se forma e as etapas nas quais o HBr se decompõe, pode-se escrever para a velocidade de formação do HBr:

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = k_2 C_{Br^\bullet} C_{H_2} + k_3 C_{H^\bullet} C_{Br_2} - k_4 C_{H^\bullet} C_{HBr}$$

Nessa expressão aparecem concentrações de radicais livres e concentrações de espécies químicas. Usando agora a hipótese do estado estacionário, substituem-se as concentrações dos radicais livres em função da concentração de espécies químicas participantes da reação. Para os radicais livres pode-se escrever:

$$\frac{dC_{Br^\bullet}}{dt} = 2k_1 C_{Br_2} - k_2 C_{Br^\bullet} C_{H_2} + k_3 C_{H^\bullet} C_{Br_2} + k_4 C_{H^\bullet} C_{HBr} - 2k_5 C_{Br^\bullet}^2 = 0$$

$$\frac{dC_{H^\bullet}}{dt} = k_2 C_{Br^\bullet} C_{H_2} - k_3 C_{H^\bullet} C_{Br_2} - k_4 C_{H^\bullet} C_{HBr} = 0$$

Resolvendo o sistema formado pelas essas duas equações, obtém-se:

$$C_{Br^\bullet} = \left( \frac{k_1}{k_5} C_{Br_2} \right)^{1/2} \quad \text{e} \quad C_{H^\bullet} = \frac{k_2 (k_1/k_5)^{1/2} C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{k_3 C_{Br_2} + k_4 C_{HBr}}$$

Substituindo essas concentrações na expressão de velocidade (6.72), obtém-se:

$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{2 k_3 k_2 k_4^{-1} k_1^{1/2} k_5^{-1/2} C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{k_3 k_4^{-1} + C_{\text{HBr}} / C_{\text{Br}_2}} \quad (6.73)$$

A equação (6.73), que corresponde à expressão cinética de velocidade de formação do HBr, obtida a partir do mecanismo proposto, é matematicamente equivalente à expressão experimental de velocidade representada pela equação (6.71). O mecanismo proposto é, pois, um mecanismo cineticamente adequado para a reação de formação do HBr.

## 6.16 – REAÇÕES EM CADEIA

A teoria das reações em cadeia permite explicar peculiaridades de reações explosivas que apresentam os chamados limites de explosão. Uma reação bastante estudada quanto a esse aspecto é a reação:

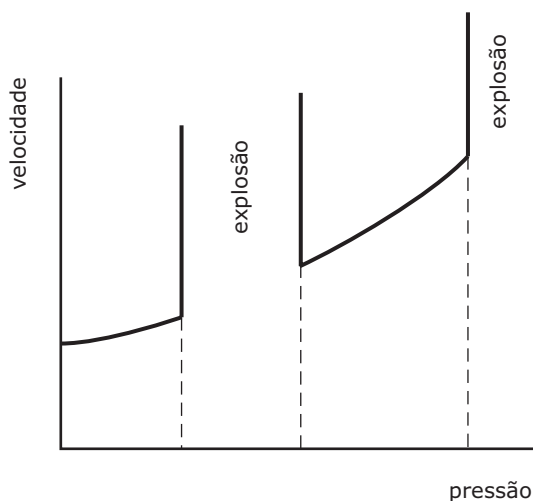
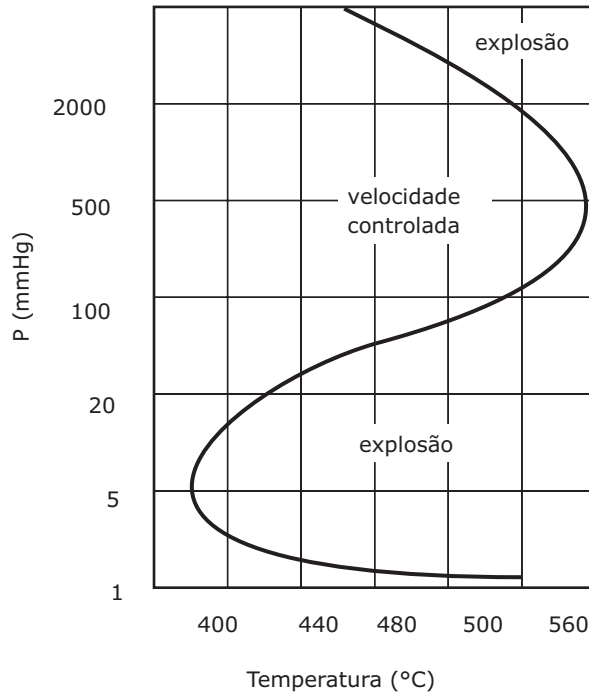


Figura 6.11 – Velocidade de uma reação em cadeia em função da pressão.

Quando essa reação é realizada na temperatura de 500 °C, sua velocidade é moderada até atingir a pressão de 1,5 mmHg, a partir da qual a reação se torna explosiva. Ao se atingir a pressão de 50 mmHg, a velocidade da reação se torna novamente controlada até uma pressão de 2.000 mmHg, a partir da qual a reação passa a ser novamente uma reação

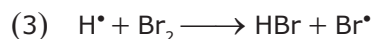
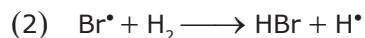
explosiva. Esse comportamento está representado na Figura 6.11, indicando que a reação, na temperatura de 500 °C é explosiva entre 1,5 e 50 mmHg e acima de 2000 mmHg, mas apresenta velocidade controlada entre as pressões de 50 e 2000 mmHg.

Para essa reação, na temperatura de 500 °C, a pressão de 1,5 mmHg é chamada primeiro limite de explosão e depende do tamanho e da geometria do reator. A pressão de 50 mmHg é denominada segundo limite de explosão e depende da temperatura, mas não do tamanho do reator. A pressão de 2.000 mmHg corresponde ao terceiro limite de explosão. Os três limites de explosão dependem da temperatura conforme mostrado na Figura 6.12.



**Figura 6.12** – Limites de explosão para a reação  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

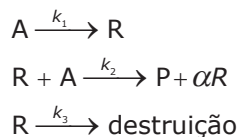
Voltando à reação do hidrogênio com o bromo, as duas etapas de propagação, responsáveis pela formação do HBr, consomem um radical livre e produzem o radical necessário para outra etapa. Assim, teoricamente, o número de radicais livres permanece constante.



A esse tipo de processo denomina-se reação em cadeia estacionária uma vez que o número de radicais livres produzidos é igual ao número de radicais livres consumidos. Em reações nas quais o número de radicais livres produzidos é superior ao número de radicais livres consumidos, ocorre um processo em cadeia ramificada resultando um grande aumento no

número destes radicais. Como consequência, a velocidade da reação cresce acentuadamente podendo resultar uma reação explosiva.

Para as reações em cadeia pode-se escrever o seguinte mecanismo genérico:



Neste mecanismo,  $\alpha$  representa o número de radicais, ou transportadores de cadeia, formados a partir de um radical,  $R$ , inicial. A etapa importante para determinar o número de radicais no sistema é a etapa de destruição. A destruição dos radicais  $R$  é uma reação trimolecular, pois o excesso de energia resultante da combinação de dois radicais deve ser removido por uma terceira molécula ou pelas paredes do recipiente. A energia desprendida deve ser removida, pois se assim não for, ela será utilizada para dissociar novamente a molécula formada. Assim é que a destruição dos radicais livres pode ocorrer junto às paredes do recipiente ou por colisões triplas no interior da massa gasosa reagente.

Aplicando a hipótese de estado estacionário ao mecanismo proposto, obtém-se:

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^n - k_2 C_R C_A + \alpha k_2 C_R C_A - k_3 C_R = 0$$

Desta expressão se obtém a concentração dos radicais livres:

$$C_R = \frac{k_1 C_A^n}{k_2 C_A (1 - \alpha) + k_3}$$

Desmembrando a constante  $k_3$  em  $k_g + k_s$  para distinguir entre a destruição de radicais livres por colisões triplas na massa gasosa e por colisões com as paredes do reator, pode-se escrever:

$$C_R = \frac{k_1 C_A^n}{k_2 C_A (1 - \alpha) + k_g + k_s}$$

Quando a pressão se encontra abaixo do primeiro limite de explosão, temos  $k_2 C_A (1 - \alpha) \ll (k_g + k_s)$  pois  $k_s$  tem um valor elevado. Os radicais livres formados possuem percurso livre médio elevado e conseguem chegar facilmente às paredes do recipiente onde são destruídos. A concentração dos radicais livres permanece baixa e a reação tem velocidade controlada.

Quando a pressão se encontra entre o primeiro e o segundo limite de explosão,  $k_2 C_A (1 - \alpha) \approx (k_g + k_s)$  e o denominador se aproxima de zero. Como consequência, a

concentração dos radicais livre tende a infinito e a reação aumenta de velocidade tornando-se explosiva. Isso ocorre devido à diminuição do valor de  $k_s$ , pois com o aumento da pressão diminui o percurso livre médio dos radicais livres que passam a difundir com velocidade inferior à velocidade de propagação da reação não mais conseguindo chegar às paredes do recipiente para serem destruídos. Isso explica por que o primeiro limite de explosão depende da superfície e da geometria do reator.

Quando a pressão se encontra entre o segundo e o terceiro limite de explosão, aumenta a probabilidade de destruição dos radicais livres por colisões triplas, o que acarreta um aumento de  $k_g$  e, novamente,  $k_2 C_A (1 - \alpha) \ll (k_g + k_s)$  fazendo com que a reação tenha velocidade controlada.

Acima do terceiro limite de explosão, o valor de  $C_A^n$  se torna muito elevado e a reação terá velocidade explosiva. Este tipo de explosão tem características diferentes uma vez que se trata de uma explosão térmica e não de uma explosão cinética. Numa explosão cinética a velocidade alta é o resultado de um mecanismo em cadeia que produz um grande número de radicais livres. Na explosão térmica, a velocidade da reação é elevada devido à grande velocidade de desprendimento de calor que eleva a temperatura fazendo com que a reação se torne cada vez mais rápida.

Reações em cadeia podem ser identificadas introduzindo no sistema substâncias capazes de aumentar a superfície, como vidro moído ou moléculas capazes de absorver energia como o propileno. Estas substâncias, introduzidas num sistema no qual ocorre uma reação em cadeia, diminuem a velocidade de reação.

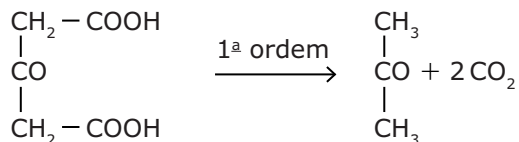
## 6.17 – EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A VELOCIDADE DAS REAÇÕES

O aumento da temperatura acarreta um aumento na velocidade das reações, sejam elas endotérmicas ou exotérmicas. Nas reações em fase gasosa, ou em fase líquida, a velocidade duplica, aproximadamente, para cada 10 °C de elevação da temperatura.

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \approx 2$$

Esta relação é conhecida como coeficiente de van 't Hoff e aplica-se para a grande maioria das reações. O coeficiente de van 't Hoff, ou coeficiente de temperatura, não é constante e diminui com a temperatura. O aumento da velocidade de reação com a temperatura é significativo, pois um aumento de 100 °C aumenta a velocidade cerca de 1.000 vezes.

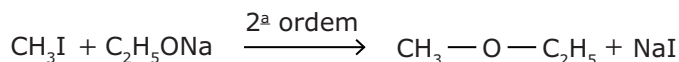
Na Tabela 6.1 são apresentados os valores da constante de velocidade em função da temperatura para a reação,



**TABELA 6.1 – VARIACÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO 3-CETO-1,5-PENTANODIÓICO.**

Temperatura (°C)	k (s <sup>-1</sup> )
0	2,46 × 10 <sup>-5</sup>
20	4,75 × 10 <sup>-4</sup>
40	5,76 × 10 <sup>-3</sup>
60	5,48 × 10 <sup>-2</sup>

Como se pode observar, a velocidade da reação aumenta com o aumento da temperatura. A mesma coisa pode ser observada com uma reação de segunda ordem como, por exemplo, a reação:



para a qual se obtém os valores apresentados na Tabela 6.2.

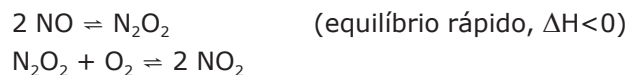
**TABELA 6.2 – VARIACÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A REAÇÃO DO IODETO DE METILA COM O ALCOOLATO DE SÓDIO.**

Temperatura (°C)	k (L.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
0	5,60 × 10 <sup>-5</sup>
12	2,45 × 10 <sup>-4</sup>
24	1,00 × 10 <sup>-3</sup>
30	2,08 × 10 <sup>-3</sup>

A única reação conhecida, cuja constante de velocidade aparentemente diminui com o aumento da temperatura é  $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ .

A explicação reside no mecanismo da reação. Essa reação se realiza em duas etapas sendo uma delas reversível e fortemente exotérmica envolvendo um intermediário. Essa etapa é bem mais rápida que a segunda, na qual se forma o produto final.





Um aumento de temperatura desloca o equilíbrio diminuindo a concentração de  $\text{N}_2\text{O}_2$ , fazendo com que diminua a velocidade da reação de formação do  $\text{NO}_2$  por diminuição da concentração do reagente.

A influência da temperatura sobre a velocidade das reações foi estudada por Arrhenius, partindo da equação de van 't Hoff para o equilíbrio químico.

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (6.74)$$

Substituindo na equação (6.74),  $K_c = k_1/k_2$ , resulta:

$$\frac{d \ln \left( \frac{k_1}{k_2} \right)}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (6.75)$$

A equação (6.75) pode ser escrita como:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (6.76)$$

van 't Hoff sugeriu escrever a equação (6.76) como:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{U_1}{RT^2} - \frac{U_2}{RT^2} \quad (6.77)$$

Na equação (6.77),  $U_1$  representa a energia necessária para transformar reagentes em produtos e  $U_2$  a energia necessária para transformar produtos em reagentes. Essa equação pode ser considerada como o resultado da diferença de duas equações do tipo:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{U_1}{RT^2} \quad \text{e} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{U_2}{RT^2} \quad (6.78)$$

As equações (6.78) podem ser integradas para  $U$  constante, resultando:

$$\ln k = -\frac{U}{RT} + \ln A$$

$$k = A \exp(-U/RT) \quad (6.79)$$

A integração entre limites fornece:

$$\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{U}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Arrhenius denominou o parâmetro  $U$  de Energia de Ativação, utilizando para o mesmo o símbolo  $E_a$ . As equações de Arrhenius podem ser escritas:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (6.80)$$

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (6.81)$$

$$\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (6.82)$$

A energia de ativação de Arrhenius pode ser definida a partir da equação de Arrhenius (6.81). Essa equação, quando logaritmada pode ser escrita:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6.83)$$

A equação (6.83) corresponde a uma relação linear que pode ser representada em um gráfico como o da Figura 6.13, denominado gráfico de Arrhenius.

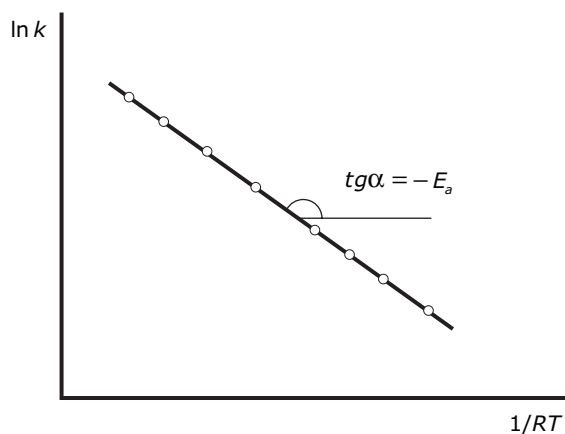


Figura 6.13 – Gráfico de Arrhenius.

O gráfico da Figura 6.13 permite definir a energia de ativação de Arrhenius como:

$$E_a = -\frac{d \ln k}{d(1/RT)} \quad (6.84)$$

A equação (6.84) também pode ser escrita como:

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (6.85)$$

A equação de Arrhenius possui dois parâmetros: o parâmetro  $A$  é denominado fator pré-exponencial ou fator de frequência; o parâmetro  $E_a$  é denominado energia de ativação empírica de Arrhenius ou simplesmente energia de ativação. A energia de ativação tem dimensões de energia por mol.

Mais importante que a própria equação de Arrhenius é a interpretação dada por ele à energia de ativação. Segundo Arrhenius, num sistema em que ocorre uma reação química existem moléculas ordinárias e moléculas ativadas. Só as moléculas ativadas são capazes de participar da reação, que ocorre segundo o mecanismo:



A energia de ativação é a energia que as moléculas ordinárias devem absorver para se tornarem ativadas.

$$E_a = \bar{U}_{\text{moléculas ativadas}} - \bar{U}_{\text{moléculas ordinárias}}$$

A hipótese de Arrhenius encontra apoio na Teoria Cinética dos Gases. A fração de moléculas com energia superior a um certo valor cresce marcadamente com a temperatura, o que explica o aumento da velocidade das reações químicas quando a temperatura aumenta.

Quanto maior o valor da energia de ativação, menor será a velocidade de reação, uma vez que a energia de ativação representa uma barreira energética que as moléculas devem vencer para poder reagir, como mostrado na Figura 6.14. A Figura 6.14 representa o perfil de reação, isto é, a energia das moléculas em função do chamado caminho da reação ou coordenada de reação. Partindo dos reagentes para chegar aos produtos é necessária uma energia de ativação igual a  $E_{a_1}$ , e para passar de produtos a reagentes a energia de ativação necessária é  $E_{a_2}$ . A diferença entre a energia de ativação da reação direta e a energia de ativação da reação inversa corresponde ao efeito térmico da reação sob condição de volume constante:  $\Delta U = E_{a_1} - E_{a_2}$ .

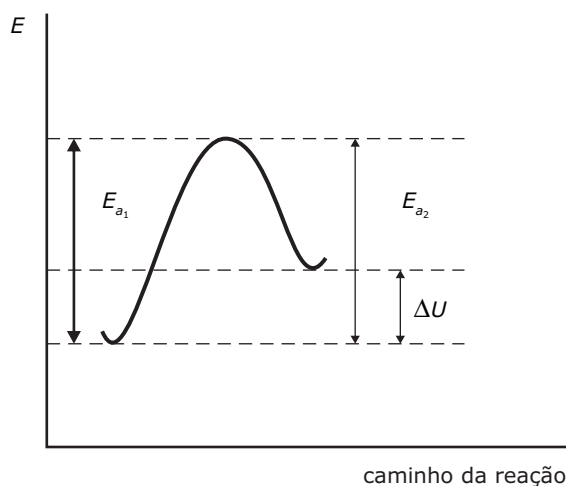


Figura 6.14 – Perfil de reação.

A equação de Arrhenius se aplica a reações gasosas, líquidas e até reações heterogêneas. O intervalo de temperaturas no qual ela é válida é amplo para reações elementares, restrito para reações complexas e curto para reações em cadeia.

Em alguns casos, a equação de Arrhenius não é aplicável e verifica-se que  $\ln k$  não é uma função linear de  $1/RT$ . Nesses casos, continua-se usando a definição de energia de ativação de Arrhenius dada pelas equações (6.84) ou (6.85). A energia de ativação obtida dessa forma não será constante para todas as temperaturas, mas irá variar de acordo com a temperatura em que for calculada.

O valor da energia de ativação de uma reação é extremamente crítico. Para a grande maioria das reações a energia de ativação situa-se entre  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Uma reação que apresenta energia de ativação inferior a  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  é muito rápida e uma reação com energia de ativação maior que  $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  é muito lenta para poder ser estudada.

Em especial para as reações bimoleculares costuma-se utilizar a forma modificada da equação de Arrhenius:

$$k = AT^{1/2} \exp(-E_c / RT) \quad (6.86)$$

Nessa equação aparece um termo em  $T^{1/2}$ , que não aparece na equação original de Arrhenius, e a energia de ativação,  $E_a$ , é substituída pela energia crítica,  $E_c$ . Esses dois valores não são exatamente iguais como se pode demonstrar utilizando a equação de definição da energia de ativação de Arrhenius. Logaritmando a equação (6.86), obtém-se:

$$\ln k = \ln A + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E_c}{RT}$$

derivando em relação à temperatura,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_c}{RT^2}$$

multiplicando por  $RT^2$  se obtém a energia de ativação de Arrhenius, também chamada energia de ativação experimental de Arrhenius:

$$(E_a)_{\text{exp}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = \frac{RT}{2} + E_c$$

portanto,

$$(E_a)_{\text{exp}} = E_c + \frac{RT}{2}$$

Em geral,  $E_c \gg RT/2$ , o que permite desconsiderar  $RT/2$  como parcela fazendo  $(E_a)_{\text{exp}} \approx E_c$ .

A equação original de Arrhenius é mais utilizada para reações monomoleculares, enquanto a equação modificada de Arrhenius se presta mais para reações bimoleculares. Na Tabela 6.3 são fornecidos alguns valores de constantes de velocidade fornecidos em função da temperatura utilizando as equações de Arrhenius.

**TABELA 6.3 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

Reação	Constante de velocidade*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$	$k = 2,6 \times 10^{13} \exp(-53900/RT) \text{ s}^{-1}$
$2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$	$k = 2,6 \times 10^8 T^{1/2} \exp(-26600/RT) \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$	$k = 3,3 \times 10^9 T^{1/2} \exp(-38900/RT) \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$

\*Valores de R em  $\text{cal.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

### Exemplo 6.10

Uma reação monomolecular de primeira ordem apresenta uma meia-vida de 220 s na temperatura de 50 °C e de 16 s na temperatura de 75 °C. Calcular a energia de ativação de Arrhenius e o fator de frequência para esta reação.

Sendo a reação de primeira ordem, as constantes de velocidade serão:

$$k_{50} = \frac{0,693}{220} = 3,15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad k_{75} = \frac{0,693}{16} = 4,33 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

A energia de ativação pode agora ser calculada pela equação (6.82)

$$\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

substituindo,

$$\ln \left( \frac{4,33 \times 10^{-2}}{3,15 \times 10^{-3}} \right) = \frac{E_a}{8,314} \left( \frac{348 - 323}{232 \times 348} \right)$$

resulta  $E_a = 97966,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

O fator de frequência pode agora ser calculado usando a equação (6.81)

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad 3,15 \times 10^{-3} = A \exp\left(-\frac{97966,5}{8,314 \times 323}\right)$$

$$A = 2,20 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

## 6.18 – TEORIA SIMPLES DAS COLISÕES MOLECULARES (SCT)

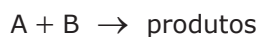
A teoria simples das colisões moleculares faz uso do modelo de esfera rígida para as moléculas. O modelo supõe a não-existência de forças intermoleculares e considera apenas o movimento de translação. As moléculas são consideradas como esferas rígidas com diâmetro igual ao diâmetro de colisão molecular, que corresponde à distância mínima de aproximação de duas moléculas.

A teoria simples das colisões moleculares foi desenvolvida por Lewis e Hinshelwood (1920), tendo por objetivo o cálculo das constantes de velocidade a partir dos resultados da teoria cinética dos gases (1860).

Para que duas moléculas reajam é necessário que ocorra uma colisão inelástica entre elas. Somente aquelas colisões em que a energia relativa das moléculas, devido às componentes da velocidade tomadas sobre a linha que une os centros das moléculas (componentes frontais), é superior a um determinado valor crítico resultam em reação química.

A teoria simples das colisões moleculares obtém seus melhores resultados quando aplicada às reações bimoleculares.

Seja uma reação bimolecular do tipo:



para a qual a expressão de velocidade é dada por:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B \quad (6.87)$$

Se as concentrações forem expressas em moléculas por unidade de volume, a equação (6.87) pode ser escrita:

$$-\frac{dN'_A}{dt} = kN'_A N'_B \quad (6.88)$$

De acordo com a teoria cinética, a velocidade da reação é igual à frequência de colisões bimoleculares com componente frontal da energia cinética superior a um certo valor crítico, ou seja:

$$-\frac{dN'_A}{dt} = (z'_{AB})_{\varepsilon > \varepsilon_c, \theta=0} \quad (6.89)$$

Por outro lado, a teoria cinética dos gases nos dá<sup>1</sup>:

$$(z'_{AB})_{\varepsilon > \varepsilon_c, \theta=0} = N'_A N'_B \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} \exp(-\varepsilon_c / k_B T) \quad (6.90)$$

Substituindo este valor na equação (6.89), obtém-se:

$$-\frac{dN'_A}{dt} = N'_A N'_B \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} \exp(-\varepsilon_c / k_B T) \quad (6.91)$$

Comparando a equação (6.88) com a equação (6.91), resulta para a constante de velocidade:

$$k = \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} \exp(-\varepsilon_c / k_B T) \quad (6.92)$$

<sup>1</sup> A constante de Boltzmann passará a ser representada por  $k_B$  para não ser confundida com a constante de velocidade  $k$ .

Representando por  $E_c$  a energia crítica por mol e lembrando que  $E_c = \overline{N} \varepsilon_c$  pode-se escrever a equação (6.92) como:

$$k = \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} \exp(-E_c/RT) \quad (6.93)$$

A equação (6.93) é conhecida por equação de Trautz-McLewis e é a base da teoria das colisões moleculares. Conforme visto anteriormente, a energia de ativação experimental para reações cuja constante de velocidade seja dada pela equação (6.92) é igual a:

$$(E_a)_{\text{exp}} = E_c + \frac{RT}{2}$$

Comparando a equação de Trautz-McLewis com a equação de Arrhenius e considerando que  $(E_a)_{\text{exp}} \approx E_c$  pelas razões anteriormente expostas, verifica-se que:

$$A = \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}}$$

Por estar relacionado à frequência de colisões entre as moléculas, o parâmetro  $A$  da equação de Arrhenius é denominado fator de frequência. Para uma dada reação, pode-se escrever:

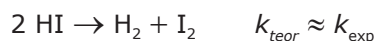
$$k = \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B}{\mu_{AB}}} T^{1/2} \exp(-E_c/RT) \quad (6.94)$$

A equação (6.94) é semelhante à equação de Arrhenius modificada e justifica o termo em  $T^{1/2}$  que aparece nessa última.

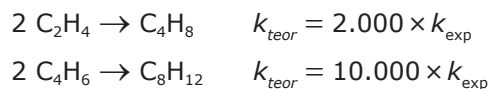
Aplicando a equação de Trautz-McLewis à reação  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  na temperatura de 550 K, obtém-se para a constante de velocidade  $5,4 \times 10^{-7} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  enquanto o valor experimental é  $3,5 \times 10^{-7} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Para a reação inversa,  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ , na temperatura de 700 K, o valor teórico obtido para a constante de velocidade é  $14 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  enquanto o valor experimental é  $6,4 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Como se pode verificar, os resultados são bastante próximos dos experimentais, mas sempre superiores a estes. De um modo geral, os resultados são satisfatórios para moléculas simples. Quanto mais complexas as moléculas reagentes, piores são os resultados obtidos como pode ser verificado pelas reações seguintes:







A frequência de colisões impõe um limite para a constante de velocidade, uma vez que a reação não pode ocorrer com velocidade superior à frequência com que as moléculas colidem. Assim, considerando valores médios e supondo uma temperatura de 400 K, pode-se calcular o chamado número de colisões para esferas rígidas:

$$z_{\text{esf}} = (1 \times 10^{-8})^2 \sqrt{\frac{8\pi \times 1,38 \times 10^{-16} \times 400}{1 \times 10^{-23}}} \approx 10^{-10}$$

$$k_{\text{lim}} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Para dar conta das discrepâncias verificadas entre o valor teórico e o valor experimental da constante de velocidade, foi proposta a teoria modificada das colisões moleculares. Para que ocorra reação entre duas moléculas que colidem é preciso que a orientação, segundo a qual a colisão ocorre, seja favorável. Quanto mais complexas as moléculas, mais crítica se torna a orientação no momento da colisão. Isso explica por que os valores de constantes de velocidade obtidos teoricamente são superiores aos verificados experimentalmente. Mesmo que a colisão entre duas moléculas ocorra com energia superior à energia crítica, a reação pode não se realizar se a orientação das moléculas for desfavorável à formação dos produtos.

A modificação introduzida na teoria das colisões consiste em um fator de correção denominado fator estérico. O fator estérico é também conhecido por fator de probabilidade, uma vez que ele nos diz qual a probabilidade de haver reação quando da colisão de duas moléculas com energia superior à energia crítica. Simbolizando por  $P$  o fator estérico, a teoria modificada das colisões moleculares fornece, para a constante de velocidade:

$$k = P \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B}{\mu_{AB}}} T^{1/2} \exp(-E_c/RT) \quad (6.95)$$

ou, usando a frequência de colisões para esferas rígidas:

$$k = P z_{\text{esf}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (6.96)$$

Para reações bimoleculares em fase gasosa  $1 \geq P \geq 10^{-8}$ . O valor do fator estérico é sempre inferior a 1, exceção feita a certas reações iônicas em solução em que o valor de  $P$  pode chegar a  $10^6$ , devido às forças interiônicas.

Embora o fator estérico seja introduzido pela teoria das colisões modificadas, como uma forma de aproximar o valor teórico da constante de velocidade do valor experimental, a teoria não permite o cálculo desse fator que é obtido por:

$$P = \frac{k_{\text{exp}}}{k_{\text{teor}}} \quad (6.97)$$

A aplicação de equações teóricas semelhantes à equação de Trautz-McLewis em reações trimoleculares não conduz a bons resultados e leva a  $k_{\text{teor}} \gg k_{\text{exp}}$ .

### Exemplo 6.11

A decomposição do dióxido de nitrogênio,  $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$ , apresenta uma constante de velocidade dada por:  $k = 1,97 \times 10^7 T^{0,5} \exp(-12220/T) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Utilizando a Teoria das Colisões, calcular o fator estérico desta reação na temperatura de 400 K. O diâmetro de colisão molecular do  $\text{NO}_2$  é igual a 0,45 nm e sua massa molar é igual a 46  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Na temperatura de 400 K, a constante de velocidade da reação será igual a:

$$k_{400} = 1,97 \times 10^7 \times (400)^{0,5} \exp(-12220/400) = 2,127 \times 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

De acordo com a Teoria das Colisões,

$$k = \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} \exp(-E_c/RT)$$

Sendo a reação entre moléculas iguais,

$$k = 4\sigma^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}} \exp(-E_c/RT)$$

substituindo os valores do problema, resulta:

$$k_{400} = 4 \times (0,45 \times 10^{-9})^2 \sqrt{\frac{\pi \times 1,38 \times 10^{-23} \times 400}{46 \times 10^{-3} / 6,02 \times 10^{23}}} \exp(-12.220/400)$$

$$k_{400} = 2,083 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{400} = 2,083 \times 10^{-29} \times 10^3 \times 6,02 \times 10^{23} = 1,254 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

O fator estérico pode agora ser calculado.

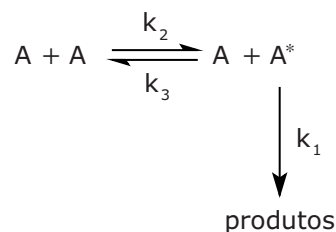
$$P = \frac{k_{\text{exp}}}{k_{\text{teórico}}} = \frac{2,127 \times 10^{-5}}{1,254 \times 10^{-2}} = 1,7 \times 10^{-3}$$

## 6.19 – TEORIA DAS COLISÕES APLICADA A REAÇÕES MONOMOLECULARES MECANISMO DE LINDEMANN

No caso de reações monomoleculares, a aplicação da teoria das colisões leva a um paradoxo. Como pode a velocidade da reação depender da frequência de colisões existindo apenas uma molécula reagente?

As reações monomoleculares sempre constituíram e ainda constituem um grande problema para a teoria das colisões. Uma tentativa de explicar essas reações por um mecanismo que envolva colisões foi feita por F.A. Lindemann (1922). O mecanismo proposto é conhecido como mecanismo de Lindemann.

O mecanismo consiste numa primeira etapa reversível em que duas moléculas do reagente colidem para formar uma molécula ativada. A molécula ativada formada se decompõe formando os produtos da reação.



A velocidade de formação dos produtos será dada por:

$$\frac{dC_{\text{prod}}}{dt} = k_1 C_{A^*} \quad (6.98)$$

Aplicando a hipótese de estado estacionário às moléculas ativadas, pode-se escrever:

$$\frac{dC_{A^*}}{dt} = k_2 C_A^2 - k_3 C_A C_{A^*} - k_1 C_{A^*} = 0$$

de onde se obtém a concentração de  $A^*$ :

$$C_{A^*} = \frac{k_2 C_A^2}{k_1 + k_3 C_A}$$

substituindo esse valor na equação (6.98):

$$\frac{dC_{prod}}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_A^2}{k_1 + k_3 C_A} \quad (6.99)$$

Duas situações podem agora ser consideradas no que diz respeito ao mecanismo de Lindemann. Se o sistema se encontrar na região de elevada concentração do reagente teremos  $k_3 C_A \gg k_1$  e a equação (6.99) se reduz a:

$$\frac{dC_{prod}}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_A}{k_3} \quad (6.100)$$

Nesse caso o sistema segue um comportamento cinético de primeira ordem com uma constante aparente de velocidade igual a  $k_1 k_2 / k_3$ .

Por outro lado, se o sistema se encontrar na região de baixas concentrações do reagente,  $k_1 \gg k_3 C_A$  e a equação (6.99) pode ser escrita:

$$\frac{dC_{prod}}{dt} = k_2 C_A^2 \quad (6.101)$$

Nessa situação o sistema obedece a uma cinética de segunda ordem com uma constante aparente de velocidade igual a  $k_2$ .

Para aplicar a teoria das colisões ao mecanismo de Lindemann deve-se levar em conta que a velocidade máxima ocorre a baixas pressões (ou concentrações) do reagente, quando a reação é de segunda ordem e a constante aparente de velocidade é  $k_2$ . Todas as moléculas ativadas se transformam em produtos e o termo  $k_3 C_A$  terá um valor muito pequeno quando comparado com  $k_1$ .

A constante aparente de velocidade,  $k_2$ , pode ser calculada pela teoria das colisões como sendo a constante de velocidade de uma reação bimolecular. Utilizando os valores de  $E_c$  obtidos experimentalmente, obtém-se um  $k_{teor}$  muito menor que o  $k_{exp}$ . Os argumentos

anteriormente utilizados para a introdução do fator estérico nas reações bimoleculares não podem ser repetidos aqui, uma vez que a orientação espacial não justifica uma constante de velocidade teórica inferior à obtida experimentalmente.

Várias teorias têm sido propostas para explicar as discrepâncias apresentadas pelas reações monomoleculares, mas até agora nenhuma pode ser considerada satisfatória.

## 6.20 – TEORIA DE HINSHELWOOD (1927)

Uma das teorias propostas com a finalidade de explicar o comportamento das reações monomoleculares é a teoria de Hinshelwood. Essa teoria considera que, além da energia cinética translacional, as moléculas possuem também energia cinética rotacional e esta deve ser incluída no cálculo da constante de velocidade das reações.

Cada molécula é constituída por  $n$  osciladores e a energia crítica deve ser computada sobre todas as formas de energia que a molécula possa apresentar. Considerando a energia cinética e a energia vibracional, a expressão que fornece a fração de moléculas com energia superior à energia crítica é dada por:

$$\frac{N_{\epsilon > \epsilon_c}}{N} = \int_{\epsilon_c}^{\epsilon} \left( \frac{\epsilon}{k_B T} \right)^{n-1} \frac{\exp(-\epsilon/k_B T)}{(n-1)! k_B T} d\epsilon$$

expressão que integrada fornece:

$$\frac{N_{\epsilon > \epsilon_c}}{N} = \left[ \left( \frac{\epsilon_c}{k_B T} \right)^{n-1} \frac{1}{(n-1)!} + \left( \frac{\epsilon_c}{k_B T} \right)^{n-2} \frac{1}{(n-2)!} + \dots + 1 \right] \exp(-\epsilon_c/k_B T)$$

Se  $\epsilon_c / k_B T \gg 1$ , a série pode ser aproximada pelo primeiro termo, desconsiderando os demais:

$$\frac{N_{\epsilon > \epsilon_c}}{N} = \left[ \left( \frac{E_c}{RT} \right)^{n-1} \frac{1}{(n-1)!} \right] \exp(-E_c/RT)$$

A constante de velocidade de formação das moléculas ativadas será então:

$$k_2 = z_{esf} \left[ \left( \frac{E_c}{RT} \right)^{n-1} \frac{1}{(n-1)!} \right] \exp(-E_c/RT) \quad (6.102)$$

Assim, se tomarmos como exemplo uma molécula que possua cinco graus de liberdade de vibração ( $n=5$ ) e supondo que  $E_c/RT \approx 50$ , que é um valor médio para a temperatura de 400 K, resulta:

$$\left[ \left( \frac{E_c}{RT} \right)^{n-1} \frac{1}{(n-1)!} \right] = 50^4 \times \frac{1}{4!} = 2,6 \times 10^5$$

Observando a equação (6.102), verifica-se que a constante de velocidade calculada nesse caso pela teoria de Hinshelwood será cerca de  $10^5$  vezes maior que a prevista pela teoria das colisões. De acordo com essa teoria, a energia de ativação experimental será obtida por:

$$(E_a)_{\text{exp}} = E_c - \left( n - \frac{3}{2} \right) RT$$

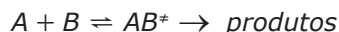
## 6.21 – TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO

A teoria do estado de transição, desenvolvida por Eyring e Polanyi (1935), traz uma nova abordagem para o cálculo das constantes de velocidade das reações. A teoria das colisões não se preocupa com a natureza das moléculas reagentes, mas tão somente com a energia das colisões entre elas. A teoria do estado de transição leva em consideração a natureza das moléculas e se baseia em cálculos que têm origem na termodinâmica estatística e na mecânica quântica. A teoria do estado de transição passou por altos e baixos e no auge de seu sucesso chegou a ser denominada “teoria absoluta da velocidade das reações”. As dificuldades da teoria do estado de transição estão situadas exatamente na necessidade de dados sobre a superfície de reação que requerem cálculos quânticos complexos e nem sempre factíveis. Alguns especialistas em cinética chegam mesmo a afirmar que a teoria é tão elástica que pode explicar qualquer coisa, mas é incapaz de fazer qualquer previsão.

De acordo com a teoria do estado de transição, numa primeira etapa reversível os reagentes entram em equilíbrio com um complexo ativado e este então é que se decompõe dando origem aos produtos da reação.



Uma reação bimolecular, segundo esta teoria, ocorre de acordo com o mecanismo:



Onde  $AB^\ddagger$  representa o complexo ativado formado pelas moléculas reagentes. O complexo ativado pode armazenar energia nos seus diferentes graus de liberdade. A característica do complexo ativado reside no fato dele possuir um modo de vibração segundo o qual ele se decompõe dando origem aos produtos da reação. Por essa razão, o complexo ativado possui sempre um grau de liberdade vibracional a menos que as moléculas ordinárias.

Chamando de  $\nu^\ddagger$ , a frequência de vibração segundo a qual o complexo ativado se decompõe, a velocidade de formação dos produtos será dada por:

$$\frac{dC_{prod}}{dt} = \nu^\ddagger C_{AB^\ddagger} \quad (6.103)$$

Considerando a etapa de formação do complexo ativado, a seguinte constante de equilíbrio pode ser escrita:

$$K_c^\ddagger = \frac{C_{AB^\ddagger}}{C_A C_B} \quad (6.104)$$

de onde se tira a concentração do complexo ativado:

$$C_{AB^\ddagger} = K_c^\ddagger C_A C_B \quad (6.105)$$

De acordo com o princípio da equipartição da energia, a cada modo de vibração corresponde uma energia igual a  $k_B T$  e esta energia é igual a  $h\nu^\ddagger$ , sendo  $h$  a constante de Planck. Pode-se escrever, então:

$$\varepsilon = h\nu^\ddagger = k_B T$$

e a frequência de decomposição do complexo ativado será dada por:

$$\nu^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \quad (6.106)$$

Substituindo o valor de  $\nu^\ddagger$ , obtido em (6.106), e o valor de  $C_{AB^\ddagger}$ , obtido em (6.105) na equação (6.103), resulta:

$$\frac{dC_{prod}}{dt} = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger C_A C_B \quad (6.107)$$

Comparando a equação (6.107) com a equação cinética que fornece a velocidade de formação dos produtos verifica-se que:

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger \quad (6.108)$$

A equação (6.108) é a equação fundamental da teoria do estado de transição e recebeu o nome de equação de Eyring. A equação (6.108) é válida para qualquer molecularidade, uma vez que o fator  $k_B T / h$  tem por dimensão tempo<sup>-1</sup> e as dimensões da constante de equilíbrio da etapa de ativação dependem da molecularidade da reação.

## 6.22 – TRATAMENTO TERMODINÂMICO DA EQUAÇÃO DE EYRING

A equação de Eyring pode ser tratada termodinamicamente com a introdução de algumas grandezas termodinâmicas correspondentes à etapa de formação do complexo ativado.

De acordo com a termodinâmica, a energia de Gibbs da reação está relacionada à constante termodinâmica de equilíbrio pela expressão:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Nessa expressão, o estado padrão é definido como sendo um estado de atividade unitária. Se ao invés de atividade unitária, definirmos um estado padrão de concentração unitária, podemos escrever:

$$\Delta G_c^0 = -RT \ln K_c$$

A constante de equilíbrio que aparece na expressão é, agora, a constante estequiométrica de equilíbrio. Se essa expressão for aplicada à etapa de formação do complexo ativado, resulta:

$$(\Delta G_c^\ddagger)^0 = -RT \ln K_c^\ddagger$$

Deixando de lado o subíndice,  $c$ , e colocando a expressão sob a forma exponencial, obtém-se:

$$K_c^\ddagger = e^{-\frac{(\Delta G_c^\ddagger)^0}{RT}}$$



o que substituído na equação (6.108), fornece para a constante de velocidade o valor:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{(\Delta G^\ddagger)^0}{RT}\right) \quad (6.109)$$

Lembrando, da termodinâmica, que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  e aplicando esta relação à etapa de formação do complexo ativado, obtém-se:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

A equação (6.109) pode então ser escrita como:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{(\Delta H^\ddagger)^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{(\Delta S^\ddagger)^0}{R}\right) \quad (6.110)$$

Por outro lado, da relação termodinâmica entre entalpia e energia interna, pode-se escrever:

$$(\Delta H^\ddagger)^0 = (\Delta U^\ddagger)^0 + \Delta n^\ddagger RT$$

Ficam assim definidas as seguintes grandezas de reação correspondentes à etapa de formação do complexo ativado:

$(\Delta G^\ddagger)_0$  = energia de Gibbs padrão de ativação.

$(\Delta S^\ddagger)_0$  = entropia padrão de ativação.

$(\Delta H^\ddagger)_0$  = entalpia padrão de ativação.

$(\Delta U^\ddagger)_0$  = energia interna padrão de ativação.

Essas grandezas de reação se referem a um estado padrão de concentração unitária. Em se tratando de gases ideais,  $\Delta U$  e  $\Delta H$  só dependem da temperatura, não dependendo do estado padrão considerado. Nessas condições, os valores de energia interna e entalpia serão iguais tanto para um estado padrão de concentração unitária quanto para um estado padrão de atividade unitária.

$$(\Delta H^\ddagger)_c^0 = (\Delta H^\ddagger)_a^0 \quad (\Delta U^\ddagger)_c^0 = (\Delta U^\ddagger)_a^0$$

Já no caso da entropia, sendo essa uma função da temperatura, pressão, volume e concentração, seu valor dependerá do estado padrão escolhido:

$$(\Delta S^\ddagger)_c^0 \neq (\Delta S^\ddagger)_a^0$$

Estando a energia de Gibbs relacionada com a entropia por  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , seu valor também dependerá do estado padrão escolhido:

$$(\Delta G^\ddagger)_c^0 \neq (\Delta G^\ddagger)_a^0$$

### 6.23 – ENTALPIA PADRÃO DE ATIVAÇÃO

A entalpia padrão de ativação está relacionada à energia interna de ativação pela equação:

$$(\Delta H^\ddagger)^0 = (\Delta U^\ddagger)^0 + \Delta n^\ddagger RT \quad (6.111)$$

Por outro lado, a energia de ativação experimental de Arrhenius é definida por:

$$(E_a)_{exp} = - \frac{d \ln k}{d(1/RT)}$$

Substituindo nessa equação o valor da constante de velocidade fornecido pela equação de Eyring (6.108), resulta:

$$(E_a)_{exp} = - \frac{d \ln \left( \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger \right)}{d(1/RT)} \quad (6.112)$$

Diferenciando, inicialmente, o numerador da equação (6.112), resulta:

$$d \ln \left( \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger \right) = d \left[ \ln \left( \frac{k_B}{h} \right) + \ln T + \ln K_c^\ddagger \right] \quad (6.113)$$

A equação de van 't Hoff permite escrever:

$$\frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} = \frac{(\Delta U^\ddagger)^0}{RT^2}$$

e, sendo  $d(1/RT) = -dT/RT^2$  a equação (6.113) dará como resultado:

$$d \ln \left( \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger \right) = \frac{dT}{T} + \frac{(\Delta U^\ddagger)^0}{RT^2} dT \quad (6.114)$$

Usando esses resultados na equação (6.112), obtém-se:

$$(E_a)_{\text{exp}} = RT + (\Delta U^\ddagger)^0 \quad (6.115)$$

A equação (6.115) estabelece um elo de ligação entre a teoria de Arrhenius e a teoria do estado de transição, uma vez que relaciona um parâmetro típico da primeira,  $(E_a)_{\text{exp}}$ , com a energia padrão de ativação,  $(\Delta U^\ddagger)^0$ . Substituindo o valor de  $(\Delta U^\ddagger)^0$ , obtido na equação (6.115), na equação (6.111), resulta:

$$\begin{aligned} (\Delta H^\ddagger)^0 &= (E_a)_{\text{exp}} - RT + \Delta n^\ddagger RT \\ (\Delta H^\ddagger)^0 &= (E_a)_{\text{exp}} + RT (\Delta n^\ddagger - 1) \end{aligned} \quad (6.116)$$

Nessas expressões,  $\Delta n^\ddagger$  representa a variação do número de mols que ocorre na etapa de formação do complexo ativado. O complexo ativado constitui uma única molécula. Assim sendo, para reações monomoleculares  $\Delta n^\ddagger = 0$ , para reações bimoleculares  $\Delta n^\ddagger = -1$  e assim por diante.

#### 6.24 – ENERGIA DE GIBBS PADRÃO DE ATIVAÇÃO

A energia de Gibbs padrão de ativação,  $(\Delta G^\ddagger)^0$ , é o parâmetro fundamental da teoria do estado de transição. Considerando a equação de Eyring,

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp \left( - \frac{(\Delta G^\ddagger)^0}{RT} \right)$$

observa-se que o fator pré-exponencial,  $k_B T/h$ , é independente da natureza da reação e constante para uma determinada temperatura. O fator determinante da velocidade da reação é, pois, o fator exponencial. Pode-se dizer que, de acordo com a teoria do estado de transição, o fator determinante da velocidade de uma reação é a energia de Gibbs padrão de ativação. Sempre que  $(\Delta G^\ddagger)^0$  for positivo, a reação correspondente será lenta. Se  $(\Delta G^\ddagger)^0$  for negativo, a reação correspondente será uma reação rápida. O valor numérico de  $(\Delta G^\ddagger)^0$  depende do estado padrão escolhido mas o seu sinal não se altera com a troca de estado padrão.

#### 6.25 – ENTROPIA PADRÃO DE ATIVAÇÃO

Considerando, novamente a equação (6.116), que estabelece uma relação entre a entalpia padrão de ativação e a energia de ativação experimental de Arrhenius,

$$(\Delta H^\ddagger)^0 = (E_a)_{\text{exp}} + RT (\Delta n^\ddagger - 1)$$

e levando em consideração que, em geral,  $(E_a)_{\text{exp}} \gg RT$ , é possível escrever com uma razoável aproximação:

$$(\Delta H^\ddagger)^0 \approx (E_a)_{\text{exp}} \approx E_c$$

A equação (6.110), pode ser então escrita como:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{(\Delta S^\ddagger)^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (6.117)$$

Se compararmos a equação (6.117) com a expressão que a teoria modificada das colisões moleculares fornece para a constante de velocidade,

$$k = P z_{\text{esf}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (6.96)$$

obtem-se para o fator estérico, a expressão:

$$P = \frac{k_B T}{h z_{\text{esf}}} \exp\left(\frac{(\Delta S^\ddagger)^0}{R}\right) \quad (6.118)$$

Para colisões bimoleculares entre moléculas simples, na temperatura de 400 K, escolhendo um estado padrão de concentração unitária igual a  $1 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ , verifica-se que  $k_B T / h z_{\text{esf}} \approx 1$ , fazendo com que:

$$P \approx \exp\left(\frac{(\Delta S^\ddagger)^0}{R}\right) \quad (6.119)$$

Por essa razão, o fator estérico é também chamado de fator entrópico, pois está relacionado à entropia de ativação padrão da etapa de formação do complexo ativado. A entropia de ativação padrão da etapa de formação do complexo ativado, por sua vez, é dada por:

$$(\Delta S^\ddagger)^0 = S_{\text{complexo ativado}}^0 - \sum S_{\text{reagentes}}^0$$

Sempre que  $(\Delta S^\ddagger)^0 > 0$ , o fator estérico será maior que 1 e as reações correspondentes serão mais rápidas que o previsto pela teoria das colisões. Quando  $(\Delta S^\ddagger)^0 < 0$ , o fator estérico será menor que 1 e as reações serão mais lentas que o previsto pela teoria das colisões. Se  $(\Delta S^\ddagger)^0 \approx 0$ , resulta  $P \approx 1$  e os valores obtidos pela teoria das colisões para as constantes de velocidade se aproximam dos valores experimentais. Para que esse último caso ocorra é

necessário que a formação do complexo ativado se dê com uma pequena variação de entropia como é o caso das reações bimoleculares entre moléculas simples.

### Exemplo 6.12

Para a reação  $2 \text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{ciclo-C}_4\text{F}_8$ , a constante de velocidade na temperatura de  $100^\circ\text{C}$  é igual a  $4,5 \times 10^{-7} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Calcular  $(\Delta G^\ddagger)^0$  e  $(\Delta H^\ddagger)^0$  sabendo que, para essa reação,  $(\Delta S^\ddagger)^0 = -116,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para um estado padrão de  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Calcula-se  $(\Delta G^\ddagger)^0$  utilizando a equação de Eyring.

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{(\Delta G^\ddagger)^0}{RT}\right)$$

$$4,5 \times 10^{-7} = \frac{1,38 \times 10^{-23} \times 373}{6,62 \times 10^{-34}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^\ddagger)^0}{8,314 \times 373}\right)$$

$$(\Delta G^\ddagger)^0 = 137.367 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Lembrando que  $(\Delta G^\ddagger)^0 = (\Delta H^\ddagger)^0 - T(\Delta S^\ddagger)^0$ ,

$$137367 = (\Delta H^\ddagger)^0 - 373 \times (-116,7)$$

$$(\Delta H^\ddagger)^0 = 93838 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = 93,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

## 6.26 – CONSIDERAÇÕES QUALITATIVAS SOBRE O FATOR ESTÉRICO

No caso de reações bimoleculares entre moléculas simples, a entropia correspondente à etapa de formação do complexo ativado será dada por:

$$(\Delta S^\ddagger)^0 = S_{AB^\ddagger}^0 - (S_A^0 + S_B^0) \approx 0$$

Nesse caso, se o estado padrão utilizado for o de concentração unitária igual a  $1 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ , o fator estérico será aproximadamente igual a 1, de acordo com a equação (6.119). Na medida em que as moléculas reagentes sejam mais complexas, a entropia padrão de ativação se torna negativa, uma vez que o complexo ativado será sempre mais organizado que as moléculas separadamente. Quanto mais complexas as moléculas reagentes, tanto mais negativa a entropia padrão de reação e, por consequência, tanto menor o valor do fator estérico.

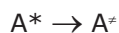
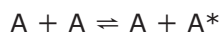
No caso de reações trimoleculares, com três moléculas reagentes distintas, resulta:



$$(\Delta S^\ddagger)^0 = S_{ABC^\ddagger}^0 - (S_A^0 + S_B^0 + S_C^0) \ll 0$$

Sendo a entropia padrão de ativação um valor acentuadamente negativo, o fator estérico será bem menor que 1, o que era de se esperar para reações complexas como são as reações trimoleculares. O problema, nesse caso, é que a teoria do estado de transição prevê uma diminuição da constante de velocidade com o aumento da temperatura, o que não se verifica na prática.

Para as reações monomoleculares, a aplicação da teoria do estado de transição requer a introdução de uma etapa adicional no mecanismo de Lindemann:



## 6.27 – TRATAMENTO ESTATÍSTICO DA EQUAÇÃO DE EYRING

A equação de Eyring pode ser tratada sob o ponto de vista da Termodinâmica Estatística, pelo uso das chamadas funções de partição. A Termodinâmica Estatística, parte da estrutura microscópica das substâncias para chegar até as suas propriedades termodinâmicas, sem fazer uso das leis da Termodinâmica Clássica.

Para tanto, a Termodinâmica Estatística trata de obter as propriedades termodinâmicas das substâncias em função das funções de partição, que dependem de como as moléculas se distribuem entre os diversos níveis energéticos permitidos do sistema. A função de partição de uma molécula é definida por:

$$Z = \sum g_j \exp(-\varepsilon_j / k_B T)$$

onde  $g_j$  é a degenerescência do nível energético  $j$  e  $\varepsilon_j$  é a energia correspondente.

A energia de uma molécula pode ser separada em: translacional, rotacional, vibracional e eletrônica, o que permite escrever:

$$\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_R + \varepsilon_V + \varepsilon_{el}$$

As funções de partição, por sua vez, também podem ser separadas em função de partição translacional, vibracional, rotacional e eletrônica. Enquanto as energias se somam,

as funções de partição são multiplicativas, de tal forma que a função de partição de uma molécula será dada por:

$$Z = Z_T Z_V Z_R Z_{el}$$

Assim, por exemplo, a função de partição de uma molécula diatômica é igual a:

$$Z = \left[ \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2} V}{h^3} \right] \left[ \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \right] \left[ \frac{1}{1 - \exp(-h\nu_0/k_B T)} \right] g_{e_0} \quad (6.120)$$

Nessa expressão, o primeiro termo entre colchetes é a função de partição translacional, o termo seguinte é a função de partição rotacional seguido pela função de partição vibracional e, finalmente pela função de partição eletrônica que é igual à degenerescência do estado eletrônico fundamental,  $g_{e_0}$ . Nas expressões das funções de partição,  $V$  é o volume do sistema,  $h$  é a constante de Planck,  $I$  é o momento de inércia,  $\sigma$  é o número de simetria,  $\nu_0$  é a frequência fundamental de vibração e os demais símbolos têm o significado usual.

Por outro lado, a entropia está relacionada à probabilidade de uma dada distribuição pela equação de Boltzmann:

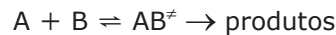
$$S = k_B \ln W$$

As funções termodinâmicas podem ser calculadas a partir das funções de partição. Dessa forma, a Termodinâmica Estatística permite chegar a uma expressão para a constante de equilíbrio de uma reação:

$$K_c = \frac{\prod \frac{Z_{prod}^0}{N}}{\prod \frac{Z_{reag}^0}{N}} \exp\left(-\frac{(\Delta U)_0^0}{RT}\right)$$

sendo  $(\Delta U)_0^0$  a energia interna padrão a 0 K.

Para a etapa de formação do complexo ativado, resulta:



$$K_c^\ddagger = \frac{\frac{Z_{AB^\ddagger}^0}{N}}{\frac{Z_A^0}{N} \frac{Z_B^0}{N}} \exp\left(-\frac{(\Delta U)_0^0}{RT}\right) \quad (6.121)$$

Substituindo o valor de  $K_c^\ddagger$  fornecido pela equação (6.121) na equação de Eyring, obtém-se para a constante de velocidade:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{\frac{Z_{AB^\ddagger}^0}{N}}{\frac{Z_A^0}{N} \frac{Z_B^0}{N}} \exp\left(-\frac{(\Delta U)_0^0}{RT}\right) \quad (6.122)$$

Escolhendo como estado padrão um estado de concentração unitária igual a 1 molécula.cm<sup>-3</sup>, os quocientes  $V/N$  nas funções de partição de translação passam a ser iguais a 1, e a equação (6.122) pode ser escrita:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_{AB^\ddagger}^0}{Z_A^0 Z_B^0} \exp\left(-\frac{(\Delta U)_0^0}{RT}\right) \quad (6.123)$$

Os parâmetros para o cálculo das funções de partição dos reagentes,  $Z_A^0$  e  $Z_B^0$  podem ser obtidos espectroscopicamente. A dificuldade é o cálculo da função de partição do complexo ativado. Sendo o complexo ativado um intermediário hipotético, ele não tem existência real que permita a determinação espectroscópica dos parâmetros necessários ao cálculo da função de partição. Para contornar o problema, faz-se a suposição de uma estrutura para o complexo ativado e se utilizam valores médios para as funções de partição. Os valores aproximados, por grau de liberdade, das funções de partição, na temperatura de 400 K, são fornecidos na Tabela 6.4.

**TABELA 6.4 – VALORES MÉDIOS DAS FUNÇÕES DE PARTIÇÃO, POR GRAU DE LIBERDADE, NA TEMPERATURA DE 400 K**

Função de Partição	Contribuição por grau de liberdade
Translacional	$q_T \approx 10^8$
Rotacional	$q_R \approx 10$
Vibracional	$q_V \approx 1$

Um valor aproximado da função de partição será obtido por:

$$Z^0 = (q_T)^{L_T} (q_R)^{L_R} (q_V)^{L_V} \quad (6.124)$$

A equação (6.124) é utilizada para avaliar a função de partição do complexo ativado e também para avaliar a função de partição das moléculas reagentes, uma vez que não teria sentido calcular estas últimas por dados espectroscópicos uma vez que os mesmos não podem ser obtidos para o complexo ativado. Lembrando que o complexo ativado tem sempre um



grau de liberdade de vibração a menos que as moléculas ordinárias, a aplicação da equação (6.124) conduz às seguintes expressões para as funções de partição:

- Reagentes:  $Z^0 = (q_T)^{L_T} (q_R)^{L_R} (q_V)^{L_V}$
- Complexo ativado ( $Z^\ddagger$ )<sup>0</sup> =  $(q_T)^{L_T} (q_R)^{L_R} (q_V)^{L_V-1}$

Assim, por exemplo, para uma reação entre duas moléculas diatômicas, com a formação de um complexo ativado não linear, obtém-se:



As funções de partição são iguais a:

$$Z_{XYUZ^\ddagger}^0 = (q_T)^3 (q_R)^3 (q_V)^{3 \times 4 - 6 - 1} = 5$$

$$Z_{XY}^0 = Z_{UZ}^0 = (q_T)^3 (q_R)^2 (q_V)^1$$

$$\frac{Z_{XYUZ^\ddagger}^0}{Z_{XY}^0 Z_{UZ}^0} = \frac{(q_V)^3}{(q_T)^3 (q_R)}$$

De acordo com a equação de Eyring (6.123), o fator pré-exponencial será igual a:

$$\frac{k_B T}{h} = \frac{(q_V)^3}{(q_T)^3 (q_R)}$$

O fator estérico pode ser avaliado comparando a equação correspondente à *teoria das colisões* com a da *teoria do estado de transição*.

$$k = P z_{esf} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (6.96)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_{AB^\ddagger}^0}{Z_A^0 Z_B^0} \exp\left(-\frac{(\Delta U)_0^0}{RT}\right) \quad (6.123)$$

Considerando que  $(\Delta U)_0^0 \approx E_c$  nas expressões acima, pode-se escrever:

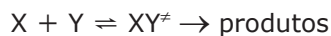
$$P = \frac{k_B T}{z_{esf} h} \frac{Z_{AB^\ddagger}^0}{Z_A^0 Z_B^0} \quad (6.125)$$

A equação (6.125) nos mostra que, para uma dada temperatura:

$$P = \text{cte} \times \frac{Z_{AB^\ddagger}^0}{Z_A^0 Z_B^0} \quad (6.126)$$

A equação (6.125) é válida para uma reação entre duas moléculas monoatômicas, mas pode ser estendida a qualquer outra relação desde que se substituam as funções de partição correspondentes ao complexo ativado e às moléculas reagentes.

Uma forma de calcular o fator estérico através das funções de partição é considerar a reação entre moléculas pontuais, para as quais o fator estérico é igual a 1, e utilizar a equação (6.126).



As correspondentes funções de partição são:

$$Z_{XY^\ddagger}^0 = (q_T)^3 (q_R)^2 (q_V)^{1-1=0} = (q_T)^3 (q_R)^2$$

$$Z_X^0 = Z_Y^0 = (q_T)^3$$

A aplicação da equação (6.125) fornece:

$$1 = \text{cte} \times \frac{(q_T)^3 (q_R)^2}{(q_T)^3 (q_T)^3} = \text{cte} \times \frac{(q_R)^2}{(q_T)^3}$$

De onde se obtém o valor da constante:

$$\text{cte} = \frac{(q_T)^3}{(q_R)^2}$$

Valor que substituído na equação (6.126) fornece:

$$P = \frac{(q_T)^3}{(q_R)^2} \frac{Z_{AB^\ddagger}^0}{Z_A^0 Z_B^0} \quad (6.127)$$

### Exemplo 6.13

Para a reação hipotética  $XY + UZY \rightarrow UXY + ZY$ , fazer uma estimativa, na temperatura de 400 K: a) do fator pré-exponencial admitindo que o complexo ativado tenha estrutura linear; b) da energia de ativação sabendo que a constante de velocidade da reação na temperatura de 400 K é igual a  $7,23 \times 10^{-15} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

O fator pré-exponencial é calculado a partir das funções de partição.

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_{(UX_2Y_2)^*}^0}{Z_{XY}^0 Z_{UZY}^0}$$

As funções de partição podem ser estimadas por:

$$Z_{(UX_2Y_2)^*} = (q_T)^3 (q_R)^2 (q_V)^9$$

$$Z_{XY}^0 = (q_T)^3 (q_R)^2 (q_V)^1$$

$$Z_{UZY}^0 = (q_T)^3 (q_R)^2 (q_V)^4$$

Substituindo esses valores calcula-se  $A$ . O resultado será obtido em  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$  tendo em vista que o estado padrão escolhido para as funções de partição foi de concentração igual a  $1 \text{molécula}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{(q_V)^4}{(q_T)^3 (q_R)^2} = \frac{1,38 \times 10^{-23} \times 400}{6,62 \times 10^{-34}} \frac{1^4}{10^{24} \times 10^2} = 8,34 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A energia de ativação pode agora ser calculada pela equação de Arrhenius. O valor da constante de velocidade é igual a  $7,23 \times 10^{-15} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  e deve ser transformado em  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$  uma vez que o fator pré-exponencial se encontra nessa unidade.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\frac{7,23 \times 10^{-15} \times 1000}{6,02 \times 10^{23}} = 8,34 \times 10^{-14} \exp\left(-\frac{E_a}{8,314 \times 400}\right)$$

$$E_a = 167,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

## 6.28 – AVALIAÇÃO TEÓRICA DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A avaliação teórica da energia de ativação é um problema complexo por envolver a aplicação da mecânica quântica a um problema que envolve três corpos.

Resolvendo as equações de Schroedinger adequadas para os elétrons, com os núcleos em posições fixas, é possível mapear a energia potencial do sistema. O passo seguinte consiste em resolver a equação de Schroedinger para os núcleos em movimento. O problema é matematicamente complexo.

Numa aproximação, resolvem-se as equações clássicas do movimento, controladas por um potencial  $V$ . O potencial  $V$ , para um sistema de  $N > 2$  átomos, depende de  $3N - 6$  coordenadas. O potencial não pode ser representado graficamente a menos que o número de variáveis independentes seja reduzido.

Para uma reação do tipo  $A + BC \rightarrow AB + C$ , isso pode ser feito considerando a aproximação colinear de A e BC. O potencial pode ser representado sob a forma de curvas de nível, obtendo-se a superfície de energia potencial para a reação. A função irrestrita  $V(r_{AB}, r_{BC}, r_{CA})$  é denominada hiper-superfície de energia potencial.

A Figura 6.15 representa, esquematicamente, a superfície de energia potencial para a reação  $A + BC \rightarrow AB + C$ , considerando a aproximação colinear, o que geralmente ocorre. A trajetória indicada na superfície de energia potencial corresponde ao caminho da reação ou coordenada de reação.

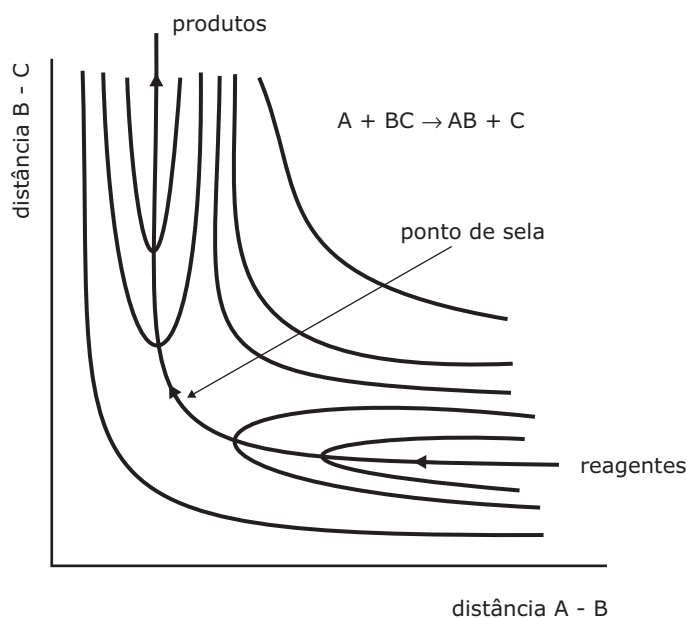
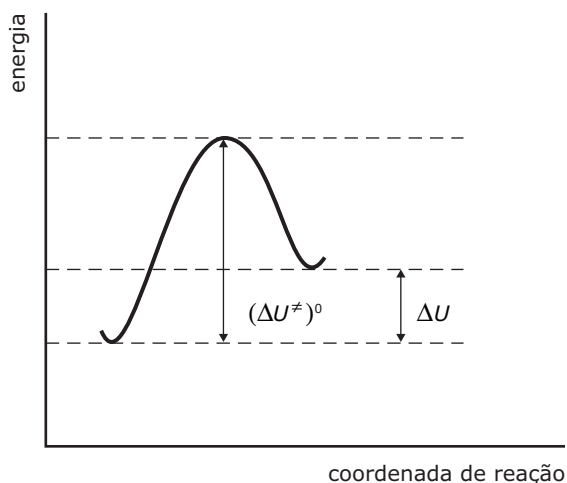


Figura 6.15 – Superfície de energia potencial.

A reação inicia no chamado vale dos reagentes, passa pelo ponto de sela no qual a energia é máxima e termina no vale dos produtos. O ponto de sela recebe este nome pelo fato da superfície neste local apresentar a forma de uma sela de cavalo. O sistema evolui sempre de forma a passar pelos pontos de menor energia.

Um corte feito ao longo da coordenada de reação fornece o chamado perfil de reação conforme representado na Figura 6.16. Algumas relações empíricas têm sido propostas para a avaliação da energia de ativação.

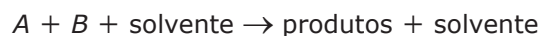


**Figura 6.16** – Perfil de reação a partir da superfície de reação.

## 6.29 – REAÇÕES EM SOLUÇÃO

Um grande número de reações ocorre em fase líquida e não em fase gasosa. No estudo da cinética em fase líquida, o papel do solvente não pode ser desprezado. Quando a reação ocorre tanto em fase líquida quanto em fase gasosa, é possível comparar os resultados.

A Teoria das Colisões prevê os mesmos resultados em fase líquida e em fase gasosa, uma vez que o solvente não participa da reação.



A frequência de colisões,  $z_{ef}$ , não depende da presença do solvente. Logo:

$$k_{gas} = k_{solução}$$

Experimentalmente, verifica-se que esses valores são diferentes. A explicação reside na não-idealidade das soluções. As interações solvente-soluto conduzem a um comportamento

colisional diferente do encontrado no estado gasoso. A Teoria das Colisões não consegue tratar teoricamente tal tipo de comportamento.

A aplicação da Teoria do Estado de Transição às reações em solução permite a obtenção de resultados interessantes. A equação de Eyring supõe que os gases sejam ideais e que as concentrações sejam as que ocorrem em uma solução gasosa ideal. As concentrações podem ser substituídas pelas atividades e a equação de Eyring, para reações em fase gasosa, passa a ser escrita como:

$$k_{gas} = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger = \frac{k_B T}{h} K_a^\ddagger \quad (6.128)$$

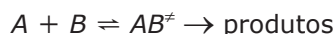
No caso de reações em soluções, as atividades serão diferentes das concentrações e o uso de um coeficiente de atividade,  $\gamma$ , torna-se necessário. Por outro lado, a termodinâmica nos diz que  $a = \gamma c$  e  $K_a = K_c K_\gamma$ . Para o equilíbrio de formação do complexo ativado pode-se escrever  $K_a^\ddagger = K_c^\ddagger K_\gamma^\ddagger$  e a equação de Eyring para uma reação em solução toma a forma:

$$k_{sol} = \frac{k_B T}{h} K_a^\ddagger = \frac{i}{K_\gamma^\ddagger} \quad (6.129)$$

Comparando com a equação (6.128), verifica-se que:

$$k_{sol} = k_{gas} \frac{1}{K_\gamma^\ddagger} \quad (6.130)$$

Se considerarmos uma reação do tipo:



a constante de equilíbrio  $K_\gamma^\ddagger$  será dada por:

$$K_\gamma^\ddagger = \frac{\gamma_{AB^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B}$$

o que substituído na equação (6.130), permite escrever:

$$\frac{k_{sol}}{k_{gas}} = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} \quad (6.131)$$

A equação (6.131) é conhecida pelo nome de equação de Brønsted-Bjerrum e o fator  $\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}}$  é denominado fator de atividade cinética.

A Teoria do Estado de Transição, quando aplicada às reações em solução, permite algumas conclusões qualitativas interessantes. Assim, por exemplo, se os reagentes forem fortemente solvatados e o complexo ativado for fracamente solvatado, resulta  $\gamma_A$  e  $\gamma_B$  menores que  $\gamma_{AB^\ddagger}$ , uma vez que quanto maior o desvio do comportamento ideal, menor o coeficiente de atividade. Como consequência:

$$\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} < 1 \quad \text{e} \quad k_{sol} < k_{gas}$$

Solventes diferentes terão influências diferentes sobre a velocidade da reação devido ao diferente grau de solvatação.

Um outro modo de interpretar a equação de Brønsted-Bjerrum, consiste em supor:

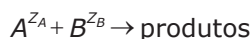
$$k_{gas} = k_{sol \text{ ideal}} = k_0$$

sendo  $k_0$  a constante de velocidade correspondente à reação realizada em condições de diluição infinita. Pode-se então escrever:

$$k_{sol} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} \quad (6.132)$$

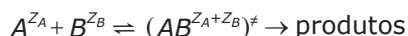
### 6.30 – REAÇÕES IÔNICAS

As reações iônicas constituem o principal grupo de reações em solução. Genericamente, uma reação iônica pode ser representada por:



sendo  $Z_A$  e  $Z_B$  as cargas dos íons  $A$  e  $B$ , respectivamente.

De acordo com a Teoria do Estado de Transição, se pode escrever:



A lei limite de Debye-Huckel nos dá, para os coeficientes de atividade:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{\mu} \quad (6.133)$$

Sendo  $A$  uma constante característica da lei de Debye-Huckel e  $\mu$  a força iônica do meio, definida por:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

Logaritmando a equação (6.132):

$$\log k_{sol} = \log k_0 + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma_{AB^*}$$

Substituindo os coeficientes de atividade pelos seus valores fornecidos pela equação (6.133):

$$\log k_{sol} = \log k_0 + \log (-Az_A^2 \sqrt{\mu}) + \log (-Az_B^2 \sqrt{\mu}) - \log (-Az_{AB^*}^2 \sqrt{\mu})$$

Lembrando que  $z_{AB^*} = z_A + z_B$ ,

$$\begin{aligned} \log \left( \frac{k_{sol}}{k_0} \right) &= -A \sqrt{\mu} [z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2] \\ \log \left( \frac{k_{sol}}{k_0} \right) &= 2A \sqrt{\mu} z_A z_B \end{aligned} \quad (6.134)$$

O sinal do produto  $z_A z_B$  depende da carga dos íons que participam da reação e três casos podem ocorrer:

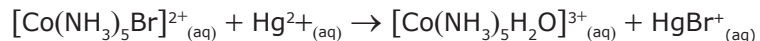
a) *Cargas de mesmo sinal*: os dois íons reagentes positivos ou os dois íons negativos, resultando  $z_A z_B > 0$ . Tem-se então:

$$\log \left( \frac{k_{sol}}{k_0} \right) > 0 \quad \frac{k_{sol}}{k_0} > 1 \quad k_{sol} > k_0$$

A relação  $\log(k_{sol}/k_0)$  cresce linearmente com  $\sqrt{\mu}$ , como representado na Figura 6.17.



Uma reação em que isso ocorre é:



b) *Um dos reagentes é neutro*: se um dos reagentes é neutro, resulta:

$$\log\left(\frac{k_{\text{sol}}}{k_0}\right) = 0 \quad \frac{k_{\text{sol}}}{k_0} = 1 \quad k_{\text{sol}} = k_0$$

Nesse caso a força iônica do meio não tem influência sobre a velocidade de reação. Isso ocorre, por exemplo, na reação:

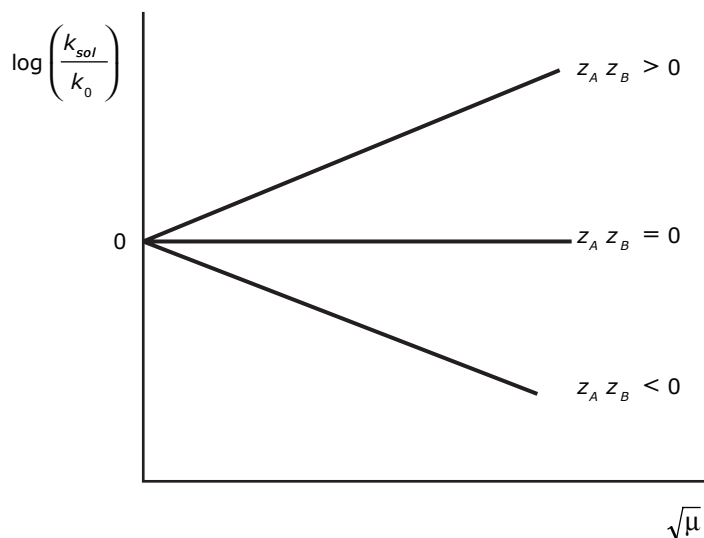
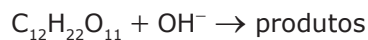
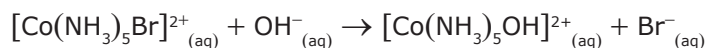


Figura 6.17 – Efeito salino primário.

c) *Cargas de sinal contrário*: se os íons reagentes tiverem cargas de sinal contrário, resulta:

$$\log\left(\frac{k_{\text{sol}}}{k_0}\right) < 0 \quad \frac{k_{\text{sol}}}{k_0} < 1 \quad k_{\text{sol}} < k_0$$

O que mostra que a relação  $\log(k_{sol}/k_0)$  decresce linearmente com  $\sqrt{\mu}$ , como representado na Figura 6.17. Um exemplo de reação em que isso se verifica é:



Esse efeito da força iônica sobre a velocidade das reações em solução é denominado efeito salino primário e está representado na Figura 6.17. O tipo de solvente utilizado também influi na velocidade de reação, uma vez que a constante  $A$  da equação de Debye-Huckel depende da constante dielétrica do solvente.

### 6.31 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**6.1)** A decomposição do peróxido de benzoila em éter etílico, uma reação de primeira ordem, fica 75,2 % completa em 10 minutos na temperatura de 60 °C. Calcule a constante de velocidade da reação e a meia-vida do reagente.

**6.2)** Na temperatura de 427 °C a reação de decomposição do pentóxido de nitrogênio em fase gasosa é de primeira ordem e se processa com uma velocidade de 0,4 mol.L<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> quando a concentração do N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é de 5 mol.L<sup>-1</sup>. a) Calcule a fração decomposta em 10 segundos; b) Calcule o tempo necessário para que 95 % do N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se decomponha.

**6.3)** A reação genérica  $A \rightarrow B$  segue uma cinética de primeira ordem a 25 °C. Em um reator a volume constante, operando naquela temperatura, são introduzidos 20 mols de  $A$  e 4 mols de  $B$  verificando-se que, após 10 minutos,  $C_A = C_B$ . Determine a constante de velocidade da reação a 25 °C.

**6.4)** A reação  $4A_{(g)} \rightarrow 2B_{(g)} + C_{(g)}$  foi estudada, experimentalmente, a volume constante e constatou-se que a reação obedece a uma cinética de primeira ordem em relação a  $A$ . Partindo de 4 atm de  $A$  e 6 atm de inertes, depois de cinco minutos a contar do início da reação, a pressão total no reator era de 9,3 atm. Calcule a constante de velocidade da reação e a pressão total no reator depois de decorrido um tempo muito longo.

**6.5)** Em um reator a volume constante ocorre a reação gasosa  $2A \rightarrow 3B + C$ . A constante de velocidade para a reação é igual a 0,01 min<sup>-1</sup>. Partindo de uma mistura inicial de  $A$  e  $B$  com pressões parciais de 10 e 1 atm, respectivamente, calcule: a) A composição do sistema depois de 100 minutos. b) A pressão total no sistema depois de 200 minutos.

**6.6)** Partindo do mesmo número de átomos de <sup>199</sup>Bi e <sup>107</sup>In, calcule o tempo necessário para que o número de átomos de In seja igual ao dobro do número de átomos de Bi. A meia-vida do <sup>199</sup>Bi é de 24 minutos e a do <sup>107</sup>In é de 50 minutos. Os isótopos decaem para o Pb e para o Cd, respectivamente.

**6.7)** A 100 °C, a reação gasosa  $A \rightarrow 2B + C$  é de primeira ordem. Iniciando-se a reação com  $A$  puro a uma pressão igual a 90 mmHg e operando em um reator a volume constante

verificou-se que, ao cabo de 10 minutos, a pressão do sistema era de 176 mmHg. A partir desses dados, calcule: a) A pressão total no sistema depois de decorrido um tempo muito longo; b) A pressão de  $A$  após 10 minutos; c) A constante de velocidade da reação; d) A meia-vida do reagente.

**6.8)** A reação genérica  $Z \rightarrow 3Y$  é de primeira ordem. Operando em um reator isotérmico e de volume constante verifica-se que, partindo de 50 mólis de  $Z$  e 10 mólis de  $Y$ , depois de decorridos 10 minutos a concentração de  $Z$  é o dobro da concentração de  $Y$ . Calcule a composição do sistema 20 minutos depois de iniciada a reação.

**6.9)** Uma certa substância  $A$  se decompõe segundo a reação  $3A \rightarrow 4B$ , cuja constante de velocidade é de  $0,0693 \text{ min}^{-1}$ . Partindo de 12 mólis de  $A$ , 8 mólis de  $B$ , 10 mólis de inertes e utilizando um reator a volume constante, deseja-se saber: a) que intervalo de tempo deve decorrer para que existam 32 mólis de substâncias no reator; b) se em algum instante, durante o transcurso da reação, o número de moléculas de  $A$ ,  $B$  e inertes, existentes no reator, coincidirá.

**6.10)** A reação  $A + B \rightarrow P$  é de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes. Em um reator de 10 litros, operando a volume constante, partindo de 2 mólis de  $A$  e 2 mólis de  $B$ , qual a quantidade de produto formado depois de decorridos 10 minutos do início da reação? ( $k = 3 \text{ mol}^{-1}\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )

**6.11)** A reação genérica  $A + 2B \rightarrow 2C$  é de primeira ordem em relação a  $A$  e de ordem zero em relação a  $B$ . Iniciando com a proporção estequiométrica dos reagentes  $A$  e  $B$ , e na ausência de inertes, a pressão do sistema mantido a volume constante e a na temperatura de  $25^\circ\text{C}$  era igual a 27,78 mmHg após 5 minutos de reação. Após um tempo muito longo, a pressão do sistema estabilizou em 20,00 mmHg. Calcular a pressão do sistema quando  $t = 0$  e a constante de velocidade a  $25^\circ\text{C}$  em relação a  $A$ .

**6.12)** Em um reator operando a volume constante efetua-se a reação  $2A + 3B \rightarrow 2C$ . Partindo de 4 mólis de  $A$  e 6 mólis de  $B$ , que intervalo de tempo deve decorrer para que as concentrações de  $B$  e  $C$  se igualem? A reação é de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes enquanto que sua constante de velocidade é igual a  $k_A = 0,5 V_{(\text{reator})} \text{ mol}^{-1}\text{min}^{-1}$ .

**6.13)** A reação genérica  $3A + B \rightarrow C$  é de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes. A constante de velocidade em relação ao reagente  $A$  é igual a  $5 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$ . Empregando um reator com volume de 1 litro e partindo de 30 mólis de  $A$  e 10 mólis de  $B$ , calcule o tempo necessário para que a metade do reagente  $B$  seja consumida.

**6.14)** Partindo de 10 mólis de  $A$  e 15 mólis de  $B$ , calcule o tempo que deve decorrer, depois de iniciada a reação, para que as concentrações de  $A$  e  $B$  sejam iguais quando a reação a seguir, de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes, ocorre em um reator a volume constante:  $A + 2B \rightarrow 3C$ . A constante de velocidade da reação, em relação a  $A$  é igual a  $1 \times 10^{-2} V_{(\text{reator})} \text{ mol}^{-1}\text{min}^{-1}$ .

**6.15)** A reação  $2A + B \rightarrow P$  é de primeira ordem em relação a cada reagente. Em um reator de 10 litros, operando a volume constante, partindo de 2 mólis de  $A$  e 2 mólis de  $B$ , qual a quantidade de produto formado depois de decorridos 15 minutos do início da reação? ( $k_A = 3 \text{ mol}^{-1}\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

**6.16)** A reação genérica  $2A + 3B \rightarrow \text{produtos}$  é de primeira ordem em relação a cada reagente. Partindo de 20 mólis de  $A$  e 15 mólis de  $B$ , e operando em um reator a volume constante, depois de decorridos 10 minutos a concentração de  $A$  se reduz a duas terças partes do valor inicial. Calcule a meia-vida inicial do reagente  $B$ .

**6.17)** Em um reator a volume constante ocorre a reação  $A + 2B \rightarrow 2C$ , cuja constante de velocidade em relação a  $A$  é  $0,02 \text{ atm}^{-1}\text{min}^{-1}$ . Partindo de uma pressão de  $A$  igual a 10 atmosferas, e com os gases reagentes na proporção estequiométrica, calcule a pressão total no sistema depois de decorridos 5 minutos.

**6.18)** A reação genérica  $4M + 2N \rightarrow P$  é de primeira ordem em relação a  $N$  e de segunda ordem em relação a  $M$ . Em um reator operando a volume constante, partindo de 10 mólis de  $M$  e 5 mólis de  $N$ , qual será a composição do sistema depois de decorridos 2 minutos do início da reação? ( $k_M = 0,2 \text{ mol}^{-2}\text{V}^2\text{min}^{-1}$ )

**6.19)** A reação genérica  $A + B \rightarrow R$  é de primeira ordem em relação a  $A$  e de segunda ordem em relação a  $B$ . Em um reator a volume constante, partindo de 2 kmólis de  $A$  e 2 kmólis de  $B$ , qual será a quantidade de  $A$  presente no sistema 1 minuto após o início da reação? ( $k_A = 2 \text{ kmol}^{-2}\text{V}^2\text{min}^{-1}$ )

**6.20)** A reação  $A \rightarrow 2B$  é de ordem zero. Sabe-se que, em determinadas condições, operando em um reator a volume constante após 1 hora do início da reação 60 % de  $A$  reage. Que quantidade de  $B$  será formada depois de decorridas mais 2 horas?

**6.21)** A reação  $A + 2B \rightarrow 2C$  apresenta, na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , uma constante de velocidade em relação a  $B$  igual a  $2 \text{ L}^{0,5}\text{mol}^{-0,5}\text{min}^{-1}$ . Sabe-se que a reação segue uma cinética de primeira ordem em relação a  $B$ . Partindo de uma mistura contendo  $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $A$  e  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $B$ , calcule qual será a concentração de  $C$ , 10 minutos após a preparação da mistura, quando o sistema reage a volume constante.

**6.22)** A reação em fase gasosa  $A \rightarrow 2,7R$  é de ordem zero. Em um reator a volume constante, iniciando com 80 % de  $A$  e 20 % de inertes (em volume), verificou-se que a pressão total do sistema que era inicialmente igual a  $1,0 \text{ atm}$  passou a ser de  $1,5 \text{ atm}$  após um tempo igual a 1 min.

a) Se  $A$  é admitido no reator a uma pressão de  $10 \text{ atm}$ , sem inertes, qual será a pressão total no tempo  $t = 1 \text{ min}$ ?

b) Se  $A$  é admitido no reator a uma pressão parcial de  $1 \text{ atm}$  e inertes a uma pressão parcial de  $9 \text{ atm}$ , qual será a pressão total no tempo  $t = 1 \text{ min}$ ?

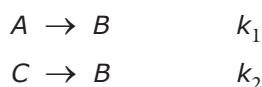
6.23) A reação  $A \rightarrow 3B$  se processa em fase gasosa e é de ordem zero. Partindo de 10 atm de  $A$  puro, depois de 2 minutos a pressão total é de 11,6 atm. a) Qual o tempo necessário para que a pressão total seja de 22 atm? b) Depois de decorridas três meias-vidas iniciais, qual será a pressão total?

6.24) A reação genérica  $4A + 3B \rightarrow 3C$  apresenta, na temperatura de  $27^\circ\text{C}$ , uma constante de velocidade em relação a  $A$  igual a  $0,04 \text{ L}^{0,5}\text{mol}^{-0,5}\text{min}^{-1}$ . A reação segue uma cinética de primeira ordem em relação a  $B$ . Qual será a concentração de  $C$ , 5 minutos depois de iniciada a reação, quando a mesma ocorre em um reator operando a volume constante onde no tempo zero havia  $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $B$  e  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $A$ ?

6.25) Estudando a reação  $A_{(\text{aq})} + B_{(\text{aq})} \rightarrow C_{(\text{g})} + D_{(\text{aq})}$ , de primeira ordem em relação a  $A$  e a  $B$ , verificou-se que o volume de gás desprendido quando a reação se processava em presença de um grande excesso de  $A$ , medido sempre nas mesmas condições de temperatura e pressão, era de 10 mL após 10 minutos e 100 mL após um tempo muito longo. Calcule a meia-vida do reagente ou dos reagentes que determinam a cinética do processo.

6.26) Sabe-se que a constante de velocidade da reação  $A + B \rightarrow C + D$ , ocorrendo em solução aquosa na temperatura de  $27^\circ\text{C}$  é  $k = 0,2 \text{ mol}^{-1}\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Em um determinado reator a reação é levada a efeito em presença de  $B$  sólido, isto é, com solução saturada de  $B$ . Na temperatura de  $27^\circ\text{C}$ , a solubilidade de  $B$  é de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Utilizando esse reator e partindo de uma solução contendo  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $A$ , determine o tempo que deve decorrer até que a concentração de  $A$  e  $B$  sejam iguais.

6.27) O seguinte sistema de reações gasosas ocorre em um reator operando a volume constante:



As constantes de velocidade são  $k_1 = 4 \text{ min}^{-1}$  e  $k_2 = 2 \text{ min}^{-1}$ . Partindo de 10 mols de  $A$  e 8 mols de  $C$ , calcule a composição do sistema quando  $C_A = C_C$ .

6.28) Em um sistema operando a volume constante ocorre a reação gasosa  $A + B \rightarrow C$ . A reação é de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes e sua constante de velocidade é igual a  $0,01 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$ . No reator em questão a pressão de  $A$  é mantida constante e igual a 2 atm mediante alimentação automática. Calcule o tempo necessário para produzir 1 mol de  $C$  partindo de  $B$  a uma pressão inicial de 10 atm. O volume do reator é de 10 litros e o mesmo opera a  $25^\circ\text{C}$ .

6.29) A reação hipotética  $Z_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow Y$  é de primeira ordem em relação a cada reagente e, na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , sua constante de velocidade é igual a  $0,002 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$ . Partindo de 1 litro de uma solução saturada de  $Z$  em água em presença de  $Z$  sólido, que intervalo de tempo deve decorrer para que seja produzido 0,01 mol do produto  $Y$  naquela

temperatura? A solubilidade de  $Z$  em água a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  é igual a  $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e a densidade da solução é igual a da água,  $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

**6.30)** A reação  $2A + 3B \rightarrow 2C$  é de primeira ordem em relação a cada reagente e ocorre em fase gasosa com uma constante de velocidade igual a  $0,30\text{ atm}^{-1}\text{min}^{-1}$ . O composto  $B$  é um sólido volátil cuja pressão de vapor é de  $0,1\text{ atm}$  na temperatura em que a reação ocorre. Calcule a pressão parcial dos componentes do sistema, 20 minutos depois de iniciada a reação, quando a mesma é levada a efeito em um reator de volume constante, em presença de  $B$  sólido, partindo de  $A$  a uma pressão inicial de  $5\text{ atm}$ .

**6.31)** A decomposição térmica de um hidrocarboneto em fase gasosa a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e sob pressão inicial de  $1\text{ atm}$  tem uma meia-vida de 2 segundos. Quando a pressão inicial é reduzida para  $0,1\text{ atm}$ , a meia-vida aumenta para 20 segundos. Calcule a constante de velocidade naquela temperatura.

**6.32)** A bromação do bromobenzeno, realizada em presença de  $\text{FeCl}_3$ , produz os isômeros orto e para-dibromobenzeno. A  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  a literatura fornece as seguintes constantes de velocidade:

formação do isômero orto:  $k_o = 3\text{ min}^{-1}$

formação do isômero para:  $k_p = 15\text{ min}^{-1}$

Calcule o tempo necessário para a conversão de 90 % do bromobenzeno originalmente presente a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Calcule também o rendimento máximo em p-dibromobenzeno, em porcentagem de bromobenzeno originalmente presente, que pode ser obtido nessa temperatura.

**6.33)** Na decomposição térmica de um composto orgânico  $A$ , em fase gasosa na temperatura de  $373\text{ K}$ , verificou-se que a meia-vida do reagente era igual a 25 s quando se partia a uma concentração inicial de  $A$  igual a  $4\text{ atm}$  e 48 s quando a concentração inicial de  $A$  era de  $2\text{ atm}$ . Calcule a constante de velocidade da reação.

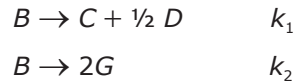
**6.34)** Na sulfonação do tolueno a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  formam-se, principalmente, dois isômeros; o ácido o-metilbenzenossulfônico e o ácido p-metilbenzenossulfônico. As reações de sulfonação podem ser consideradas de primeira ordem e a formação do isômero meta é desprezível. A constante de velocidade de formação do isômero orto é  $4,6 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ . O rendimento máximo que se pode obter nesse isômero é de 40 % em relação à quantidade inicial de tolueno. Calcule a meia-vida do tolueno naquela temperatura.

**6.35)** Cinquenta mols de um reagente  $A$  são colocados dentro de um reator a volume constante onde se processam as reações genéricas representadas por:



As constantes de velocidade são:  $1,2 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$  e  $1,3 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Calcule o tempo necessário para que 40 mols de  $A$  se tenham convertido em produtos.

**6.36)** O seguinte sistema de reações gasosas de primeira ordem se estabelece em um reator operando isotermicamente a volume constante:



Decorridos 10 minutos do início da reação, verificou-se que a relação  $P_D/P_G$  era igual a 2 e a pressão de  $C$  era igual a 4 vezes a pressão de  $B$ . Calcule o valor das constantes  $k_1$  e  $k_2$ .

**6.37)** Operando em um reator a volume constante, permite-se que o sistema de reações genéricas, abaixo indicadas, se desenvolva:



Calcule a composição do sistema no instante em que as pressões de  $L$  e  $E$  são iguais, quando se parte de 20 móis de  $L$ .

**6.38)** Em um reator operando a volume constante ocorrem as reações:

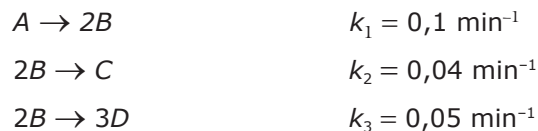


Iniciando a reação com 80 móis de  $A$  qual será a composição do sistema depois de decorrida 1,3 hora?

**6.39)** A temperaturas elevadas o ácido acético se decompõe em  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  e, simultaneamente em ceteno ( $\text{CH}_2=\text{CO}$ ) e água. Para a primeira reação a 1.189 K, a constante de velocidade é igual a  $3,75 \text{ s}^{-1}$  e para a segunda reação  $4,65 \text{ s}^{-1}$ . Calcule: a) O tempo necessário para converter 99 % do ácido acético nessa temperatura. b) O rendimento máximo em ceteno, a partir do ácido acético originalmente presente, naquela temperatura.

**6.40)** Em um reator de volume constante, operando isotermicamente a  $100^\circ\text{C}$ , ocorre o sistema de reações  $U \rightarrow Y \rightarrow Z$ , sendo a constante de velocidade para a primeira reação  $k_1 = 0,02 \text{ min}^{-1}$  e para a segunda  $k_2 = 0,05 \text{ min}^{-1}$ . Partindo de 100 móis de  $U$  puro, qual será a composição do sistema no instante em que a concentração de  $U$  tiver se reduzido a 10 % do valor original.

**6.41)** O seguinte sistema de reações se estabelece em um reator operando isotermicamente a volume constante:



Partindo de 5 mólis de  $A$ , calcular a composição do sistema 10 minutos depois de iniciada a reação.

**6.42)** O sistema de reações  $U \rightarrow Y \rightarrow Z$  ocorre em um reator a volume constante. Partindo de 10 mólis de  $U$  e 15 mólis de  $Y$ , calcule a quantidade de  $Y$  e  $Z$  presentes quando a quantidade de  $U$  for igual a 5 mólis. As constantes de velocidade são iguais a  $0,69 \text{ min}^{-1}$  e  $1,00 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

**6.43)** Um elemento  $X$ , quando submetido a nêutrons térmicos transforma-se no elemento radioativo  $Y$  que decai para o elemento estável  $Z$ . A meia-vida de  $Y$  é de 2 horas. Em um reator nuclear, a velocidade de formação de  $Y$ , a partir de 1 grama de  $X$  é de  $3,7 \times 10^3$  átomos por hora. Calcule o número de átomos de  $Y$  e  $Z$  existentes depois de irradiar-se 1 g de  $X$  por 10 horas.

**6.44)** Para o sistema de reações reversíveis de primeira ordem,  $R \rightleftharpoons P$ , sabe-se que ao se estabelecer o equilíbrio, quando a reação ocorre a volume constante, existem no sistema 90 mólis de  $P$  e 10 mólis de  $R$ . Por outro lado sabe-se que, decorridos 5 minutos do início da reação a concentração de  $R$  atinge a metade de seu valor original. Determine: a) O valor das constantes de velocidade; b) O tempo necessário para atingir o equilíbrio.

**6.45)** O transcorrer da reação  $R \rightleftharpoons P$  foi observado a uma temperatura constante. Os dados experimentais, colhidos quando se partia de  $R$  puro, mostraram que após 10 minutos do início da reação a concentração de  $R$  era igual à concentração de  $P$ . Após um tempo muito longo, a concentração de  $R$  se tornava igual à metade da concentração de  $P$ . Determine os valores das constantes de velocidade das reações direta e inversa.

**6.46)** O sistema de reações  $R \rightleftharpoons P$  apresenta os seguintes valores para as constantes de velocidade:  $k_1 = 0,10 \text{ min}^{-1}$  e  $k_2 = 0,05 \text{ min}^{-1}$ . Misturando-se 10 mólis de  $R$  e 5 mólis de  $P$ , que tempo deve decorrer para que o equilíbrio seja atingido? Que tempo deve decorrer para que 90 % da transformação que pode se processar ocorra?

**6.47)** O valor da constante de velocidade para a reação de decomposição do óxido nitroso é de  $0,135 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $694 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $3,70 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $812 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calcule a energia de ativação desta reação e o fator de frequência da equação de Arrhenius.

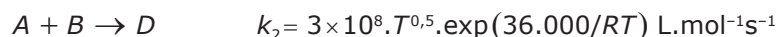
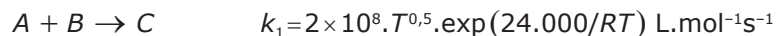
**6.48)** A racemização do pineno é uma reação de primeira ordem. Em fase gasosa, a meia-vida calculada foi de  $0,315 \times 10^5 \text{ min}$  para a temperatura de  $457,6 \text{ K}$  e de  $0,227 \times 10^3 \text{ min}$  para  $510,1 \text{ K}$ . A partir desses dados, calcule a energia de ativação e a constante de velocidade a  $480 \text{ K}$ .

**6.49)** À temperatura ambiente, uma antiga regra cinética propõe que a velocidade de uma reação química duplica se a temperatura aumenta de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  (regra de van't Hoff). Admitindo que a constante de velocidade é que duplica, calcule o valor da energia de ativação para que a regra seja válida exatamente.



**6.50)** Uma reação de primeira ordem tem uma energia de ativação de  $25000 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$  e o fator de frequência da equação de Arrhenius tem um valor de  $5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . a) Calcule a temperatura na qual a reação tem meia-vida de 1 segundo. b) Repita os cálculos admitindo uma energia de ativação de  $10000 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$  e compare os resultados.

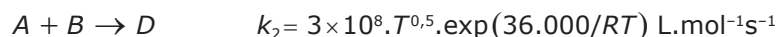
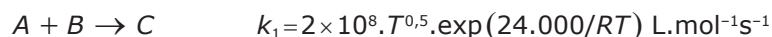
**6.51)** Sejam as reações em paralelo:



Calcule a relação entre as quantidades de  $C$  e  $D$  produzidas quando se opera a  $27^\circ\text{C}$  e a  $727^\circ\text{C}$ , respectivamente. (As energias de ativação estão expressas em  $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**6.52)** Sabendo que a energia de ativação para a reação em fase gasosa  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  é  $E_a = 44,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  e que o diâmetro de colisão molecular das moléculas de HI é de  $3,5 \text{ \AA}$ , determine o valor da constante de velocidade da reação para a temperatura de  $781 \text{ K}$ . O valor determinado experimentalmente é de  $3,95 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Calcule o valor do fator estérico.

**6.53)** Supondo que os diâmetros de colisão molecular de  $A$  e  $B$  sejam, respectivamente  $2,5$  e  $3,5 \text{ \AA}$  e que suas massas molares sejam  $36$  e  $48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calcule o valor do fator estérico para as reações:



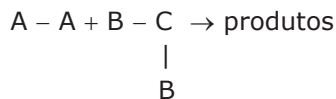
**6.54)** A reação  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$  apresenta uma constante de velocidade igual a  $k = 5 \times 10^{11} e^{-30600/RT} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Estime, na temperatura de  $177^\circ\text{C}$ : a) A energia de Gibbs padrão de ativação; b) A entalpia padrão de ativação; c) A entropia padrão de ativação.

**6.55)** Uma reação bimolecular, no intervalo de temperatura entre  $0$  e  $50^\circ\text{C}$ , tem sua constante de velocidade fornecida por:  $k = 5,54 \times 10^{19} e^{-3500/T} \text{ cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Determine: a) A energia de ativação experimental; b) A entalpia padrão de ativação; c) A energia de Gibbs padrão de ativação a  $27^\circ\text{C}$ ; d) A entropia padrão de ativação a  $27^\circ\text{C}$ ; e) O estado padrão a que se referem as grandezas anteriores.

**6.56)** Para a reação  $2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{ciclo-C}_4\text{H}_8$ , a constante de velocidade determinada para a temperatura de  $127^\circ\text{C}$  é de  $5,2 \times 10^{-7} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Sabendo que para a reação em questão  $(\Delta S^\ddagger)^\circ = -27,9 \text{ u.e.}$  (estado padrão =  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) encontre uma expressão que forneça a constante de velocidade em função da temperatura, do tipo  $k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

**6.57)** Avalie  $A$ , para a reação  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$  a  $400 \text{ K}$ . O valor experimental é  $A = 2,6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

6.58) Estime o valor do fator estérico para a reação:



na temperatura de 27 °C, sabendo que  $\sigma_{A_2} = 2 \text{ \AA}$ ,  $\bar{M}_A = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\sigma_{B_2C} = 3 \text{ \AA}$  e  $\bar{M}_{B_2C} = 90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

6.59) A constante de velocidade para a reação  $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$  é fornecido pela expressão  $k = 2,6 \times 10^8 T^{1/2} e^{-13.200/T} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ . a) Calcule a energia de ativação experimental a 27 °C; b) Calcule a energia de Gibbs padrão de ativação; c) Estime o valor do fator estérico da reação. (Admita que o complexo ativado não é linear e não apresenta rotações internas).

6.60) Compare o resultado que se obtém pela aplicação da SCT e a estimativa da TST para o valor do fator pré-exponencial da constante de velocidade para a reação  $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$ , na temperatura de 300 K. O valor experimental é de  $1,53 \times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  e o diâmetro de colisão molecular do eteno é igual a 4,92 Å.

## RESPOSTAS

6.1)  $0,1394 \text{ min}^{-1}$ ; 4,97 min

6.2) 55,1 %; 37,45 s

6.3)  $5,11 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

6.4)  $0,2408 \text{ min}^{-1}$ ; 9 atm

6.5)  $P_A = 3,679 \text{ atm}$ ;  $P_B = 10,4815 \text{ atm}$ ;  $P_C = 3,1605 \text{ atm}$ ;  $P = 19,647 \text{ atm}$

6.6) 46,2 min

6.7)  $P_\infty = 270 \text{ mmHg}$ ;  $P_A = 47 \text{ mmHg}$ ;  $k = 0,065 \text{ min}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 10,67 \text{ min}$

6.8)  $n_z = 41,7972$ ;  $n_y = 34,6150$

6.9) 10 min; não coincidirá

6.10) 1,714

6.11) 30 mmHg;  $0,05 \text{ min}^{-1}$

6.12) 0,50 min

6.13) 200 min

6.14) 8,11 min

6.15) 0,995 mol

6.16) 5,8763 min

- 6.17) 23,33 atm
- 6.18)  $C_M = 1,562 \text{ mol.V}^{-1}$ ;  $C_N = 0,781 \text{ mol.V}^{-1}$ ;  $C_P = 2,1095 \text{ mol.V}^{-1}$
- 6.19) 0,5 kmol
- 6.20) A reação estará completa;  $C_B = 2C_{A_0}$
- 6.21) 2,9829 mol.L<sup>-1</sup>
- 6.22) a) 10,50 atm; b) 10,50 atm
- 6.23) a) 15 min; b) 27,50 atm
- 6.24) 0,2739 mol.L<sup>-1</sup>
- 6.25) 65,77 min
- 6.26) 195,60 min
- 6.27)  $A = 6,40$ ;  $B = 5,20$ ;  $C = 6,40$
- 6.28) 348,24 min
- 6.29) 0,9 min
- 6.30)  $P_A = 2,744 \text{ atm}$ ;  $P_B = 0,1 \text{ atm}$ ;  $P_C = 2,266 \text{ atm}$
- 6.31) 0,5 atm.s<sup>-1</sup>
- 6.32) 0,128 min; 83,3 %
- 6.33) 2ª ordem; 0,01 atm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>
- 6.34) 6,03 min
- 6.35) 64,4 min
- 6.36)  $k_1 = 0,152 \text{ min}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,019 \text{ min}^{-1}$
- 6.37)  $n_L = 5$ ;  $n_E = 5$ ;  $n_D = 10$ ;  $n_F = 10$
- 6.38)  $n_A = 32,20$ ;  $n_R = 34,14$ ;  $n_S = 13,66$ ;  $n_T = 27,32$
- 6.39) 0,548 s; 55,4 %
- 6.40)  $n_U = 10$ ;  $n_Y = 6,46$ ;  $n_Z = 83,54$
- 6.41)  $n_A = 1,84$ ;  $n_B = 3,87$ ;  $n_C = 0,54$ ;  $n_D = 2,04$
- 6.42)  $n_Y = 8,474$ ;  $n_Z = 11,526$
- 6.43)  $n_Y = 1,03 \times 10^4$ ;  $n_Z = 2,67 \times 10^4$
- 6.44)  $k_1 = 0,1460 \text{ min}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,0162 \text{ min}^{-1}$ ; o tempo para atingir o equilíbrio é infinito
- 6.45)  $k_1 = 0,0924 \text{ min}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,0462 \text{ min}^{-1}$

- 6.46) 15,35 min
- 6.47) 244,75 kJ;  $2,25 \times 10^{12} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
- 6.48) 182,30 kJ;  $A = 1,42 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$ ;  $k = 2,05 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$
- 6.49) 53,6 kJ
- 6.50) 394,3 K; 157,7 K
- 6.51)  $3,2 \times 10^8$ ;  $2,7 \times 10^2$
- 6.52) 0,51
- 6.53) 0,037; 0,055
- 6.54)  $(\Delta G^\ddagger)^0 = 33239 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $(\Delta H^\ddagger)^0 = 29700 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $(\Delta S^\ddagger)^0 = -7,86 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$
- 6.55)  $(E_a)_{\text{exp}} = 7000 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $(\Delta H^\ddagger)^0 = 5800 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $(\Delta G^\ddagger)^0 = -2600 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $(\Delta S^\ddagger)^0 = 28 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; estado padrão: 1 molécula. $\text{cm}^{-3}$
- 6.56)  $k = 5,385 \times 10^7 \exp(-25.817/RT) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
- 6.57)  $8,33 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
- 6.58)  $7,6 \times 10^{-4}$
- 6.59)  $(E_a)_{\text{exp}} = 26700 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $(\Delta G^\ddagger)^0 = 30742 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $P = 10^{-5}$
- 6.60) De acordo com a SCT:  $k = 3,08 \times 10^{11} \exp(-E_c / RT) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  ; De acordo com a TST  $k = 3,76 \times 10^7 \exp(-(\Delta U^\ddagger)^0 / RT) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$



## Bibliografia

- ADAMSON, A. W. *A Textbook of Physical Chemistry*. Nova Iorque, Academic Press, 1973.
- ANDREWS, D. H. *Introductory Physical Chemistry*. Nova Iorque, McGraw-Hill, 1970.
- ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. 6. ed. Oxford, University Press, 1998.
- BAMFORD, C. H. & TIPPER, C. F. H. *Comprehensive Chemical Kinetics*. 2v., Amsterdam, 1969.
- BARRANTE, J. R. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1977.
- BARROW, G. M. *Physical Chemistry*. 3. ed. Nova Iorque, McGraw-Hill, 1973.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E. & LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*. Nova Iorque, J. Wiley, 1960.
- BLINDER, S. M. *Advanced Physical Chemistry*. Londres, Macmillan, 1999.
- CASTELLAN, G. W. *Físico-Química*. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1975, 2v.
- CROCKFORD, H. B. & KNIGHT, S. B. *Fundamentals of Physical Chemistry*. 2. ed. Nova Iorque, J. Wiley, 1964.
- DANIELS, F. & ALBERTY, R. A. *Physical Chemistry*. 4. ed. Nova Iorque, J. Wiley, 1975.
- DARKEN, L. S. & GURY, R. W. *Physical Chemistry of Metals*. Nova Iorque, McGraw-Hill, 1953.
- EASTMAN, E. D. & ROLLEFSON, G. K. *Physical Chemistry*. Nova Iorque, J. Wiley, 1975.
- FINDLAY, A. *Introduction to Physical Chemistry*. Londres, Longmans Green, 1953.
- GLASSTONE, S. & LEWIS, D. *Elements of Physical Chemistry*. 2. ed. Londres, Macmillan, 1963.
- GLASSTONE, S. *Textbook of Physical Chemistry*. 2. ed. Nova Iorque, Van Nostrand, 1946.
- GUCKER, F. T. & SEIFERT, R. L. *Physical Chemistry*. Londres, English Universities Press, 1967.
- HAMMET, L. P. *Introduction to the Study of Physical Chemistry*. Nova Iorque, McGraw-Hill, 1952.
- LAKHTIN, Y. *Engineering Physical Metallurgy*. Moscou, Mir Publishers, 1974.
- LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*, Nova Iorque, J. Wiley, 1962.
- LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. Nova Iorque, McGraw-Hill, 1978.

- MACEDO, H. *Elementos da Teoria Cinética dos Gases*. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1978.
- MARON, S. H. & LANDO, J. B. *Fundamentals of Physical Chemistry*. Nova Iorque, Macmillan, 1974.
- McQUARRIE, D. A & SIMON, J. D. *Physical Chemistry: a Molecular Approach*. Sausalito, Califórnia, University Science Books, 1997.
- METZ, C. R. *Theory and Problems of Physical Chemistry*. Nova Iorque, McGraw-Hill, 1976.
- MOELWIN-HUGHES, E. A. *Physical Chemistry*. 2. ed. Oxford, Pergamon Press, 1965.
- MOORE, W. J. *Físico-Química*. 4. ed. São Paulo, Edgard Blücher, 1976, 2v.
- PARTINGTON, J. R. *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*. Londres, Longmans Green, 1949-54, 5v.
- ROSEMBAUM, E. J. *Physical Chemistry*. Nova Iorque, Appleton Century Crofts, 1970.
- SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 3. ed. Londres, Butterworths, 1980.
- SHEEHAN, W. F. *Physical Chemistry*. 2. ed. Boston, Allyn and Bacon, 1970.
- SMITH, I. W. M. *Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions*. Londres, Butterworths, 1980.

# Apêndice

## UNIDADES E CONSTANTES FÍSICAS

### UNIDADES SI DE BASE

Grandeza	Nome	Símbolo
Comprimento	metro	m
Massa	quilograma	kg
Tempo	segundo	s
Corrente elétrica	ampère	A
Temperatura termodinâmica	kelvin	K
Intensidade luminosa	candela	cd
Quantidade de matéria	mol	mol

### UNIDADES SI DERIVADAS

Grandeza	Nome	Símbolo	Expressão SI
Frequência	hertz	Hz	$s^{-1}$
Força	newton	N	$kg \cdot m \cdot s^{-2}$
Pressão	pascal	Pa	$N \cdot m^{-2}$
Energia	joule	J	N.m
Potência	watt	W	$J \cdot s^{-1}$
Quantidade de eletricidade	coulomb	C	A.s
Potencial elétrico	volt	V	$W \cdot A^{-1}$
Capacitância	farad	F	$C \cdot V^{-1}$
Resistência	ohm	$\Omega$	$V \cdot A^{-1}$
Condutância	siemens	S	$A \cdot V^{-1}$
Fluxo de indução magnética	weber	Wb	V.s
Indução magnética	tesla	T	$W \cdot m^{-2}$
Indutância	henry	H	$Wb \cdot A^{-1}$
Fluxo luminoso	lúmen	lm	
Iluminamento ou aclaramento	lux	lx	



## UNIDADES NÃO SI UTILIZADAS

Grandeza	Nome	Símbolo	Equivalente SI
Comprimento	angström	Å	$10^{-10}$ m
	mícron	μ	$10^{-6}$ m
Volume	litro	L ou l	$10^{-3}$ m <sup>3</sup> = 1 dm <sup>3</sup>
Pressão	atmosfera	atm	101325 N.m <sup>-2</sup>
	bar	bar	105 N.m <sup>-2</sup>
Quantidade de eletricidade	faraday	F	96487 C
Energia	caloria	cal	4,1840 J

## CONSTANTES FÍSICAS

Massa atômica do <sup>12</sup> C		12,0000 u.m.a
Unidade de massa atômica (u.m.a.)		$1,66043 \times 10^{-27}$ kg
Constante de Avogadro	$\bar{N}$	$6,0225 \times 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>
Velocidade da luz no vácuo	<i>c</i>	$2,997925 \times 10^8$ m.s <sup>-1</sup>
Constante de Planck	<i>h</i>	$6,6256 \times 10^{-34}$ J.s
Constante de Boltzmann	<i>k<sub>B</sub></i>	$1,3806 \times 10^{-23}$ J.K <sup>-1</sup>
Massa do elétron em repouso	<i>m<sub>e</sub></i>	$9,1094 \times 10^{-31}$ kg
Carga elementar	<i>e</i>	$1,6021 \times 10^{-19}$ C
Constante de Faraday	$F = \bar{N}e$	96487 C
Aceleração da gravidade (padrão)	<i>g</i>	9,80665 m.s <sup>-2</sup>
Ponto do gelo		0 °C = 273,15 K
Ponto triplo da água		0,01 °C = 273,16 K
Constante dos gases	<i>R</i>	8,31441 J.K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>

## PREFIXOS SI

Fator	Prefixo	Símbolo	Fator	Prefixo	Símbolo
10 <sup>-1</sup>	deci	d	10	deca	da
10 <sup>-2</sup>	centi	c	10 <sup>2</sup>	hecto	h
10 <sup>-3</sup>	mili	m	10 <sup>3</sup>	quilo	k
10 <sup>-6</sup>	micro	μ	10 <sup>6</sup>	mega	M
10 <sup>-9</sup>	nano	n	10 <sup>9</sup>	giga	G
10 <sup>-12</sup>	pico	p	10 <sup>12</sup>	tera	T
10 <sup>-15</sup>	femto	f	10 <sup>15</sup>	peta	P
10 <sup>-18</sup>	atto	a	10 <sup>18</sup>	exa	E

## ALFABETO GREGO

alfa	A	$\alpha$	iota	I	$\iota$	ro	P	$\rho$
beta	B	$\beta$	capa	K	$\kappa$	sigma	$\Sigma$	$\sigma$
gama	$\Gamma$	$\gamma$	lâmbda	$\Lambda$	$\lambda$	tau	T	$\tau$
delta	$\Delta$	$\delta$	mu	M	$\mu$	úpsilon	Y	$\upsilon$
épsilon	E	$\epsilon$	nu	N	$\nu$	fi	$\Phi$	$\phi, \varphi$
dzeta	Z	$\zeta$	xi	$\Xi$	$\xi$	chi	X	$\chi$
eta	H	$\eta$	ômicron	O	$o$	psi	$\Psi$	$\psi$
teta	$\Theta$	$\theta$	pi	$\Pi$	$\pi$	ômega	$\Omega$	$\omega$



# Índice

## A

- adsorção, calor de, 151
- adsorvato, 151
- adsorvente, 151
- aerossol,
  - líquido, 200
  - sólido, 200
- agente,
  - espumante, 207
  - protetor, 204
- ângulo de contato, 119
- antiespumantes, 209
- Arrhenius,
  - energia de ativação de, 281
  - equação de, 281
  - gráfico de, 281
- associação, coloides de, 183, 224
- ativação, energia de, 153, 281
- ativadas, moléculas, 282
- ativado, complexo, 293
- autodifusão, 75

## B

- BET,
  - área, 163
  - isoterma, 162
- Boltzmann,
  - constante de, 16
  - lei da distribuição de, 17

## C

cadeia, reações em, 275  
camadas múltiplas, adsorção em, 161  
capacidade térmica, 35,39  
capilar,  
    ascensão, 127, 128  
    depressão, 128  
carga superficial, 188  
coagulação, 200  
colisão molecular, diâmetro de, 47  
colisões,  
    bimoleculares, 47  
    com as paredes, 13, 277  
    teoria das, 285, 290  
coloidais, dispersões, 183  
concentração micelar crítica, 223  
condutividade térmica, coeficiente de, 69  
contínuo, reator, 243  
correspondência, princípio da, 41  
cristalitos, 204

## D

De Guzman, equação de, 104  
Debye-Hückel, teoria de, 201  
densidade de probabilidade, função, 20  
descontínuo, reator, 243  
detergente, 142, 207, 225  
diâmetro de colisão molecular, 47  
difusão, coeficiente de, 64, 186  
dilatante, fluido, 105  
dispersa, fase, 183  
dispersante, fase, 183  
DLVO, teoria, 201  
Du Nouy, tensiômetro de, 133  
dupla camada elétrica, 189  
Dupré, equação de, 119

## E

- efusômetro, 87
- Einstein,
  - equação de, 85
  - função de, 42
  - temperatura de, 41
- elementares, reações, 237
- eletroforese,
  - de fronteira móvel, 195
  - de partículas, 195
  - de zona, 196
- eletrólitos coloidais, 224
- eletro-osmose, 196
- embebição, 204
- emulsão sólida, 200
- energia de ativação,
  - para adsorção física, 153
  - para adsorção química, 153
- energia potencial, hiper-superfície de, 307
- energia superficial, 113
- energia térmica, transporte de, 64
- entrópico, fator, 299
- enzimas, 234, 251
- enzimáticas, reações, 234, 248, 251
- Eötvös, equação de, 137
- equação de estado, 11, 15, 174
- equilíbrio de sedimentação, 219
- escoamento, potencial de, 196
- esferas rígidas, modelo de, 47
- espalhamento, 119, 169
- espuma, 207
- espuma sólida, 200
- estalagmômetro, 130
- estérico, fator, 288
- Eucken, relação de, 79
- excedente, pressão, 122
- explosão,
  - cinética, 276
  - limites de, 275

térmica, 276  
Eyring, equação de, 295  
Eyring modelo de, 102  
Fick lei de, 64  
Fick, segunda lei de, 83

## F

filme negro, 208  
floculação, 203  
força iônica, 190, 311  
Fourier, lei de, 64, 69  
frequência, fator de, 282, 287  
Freundlich, isoterma de, 154  
fricção, coeficiente de, 99  
função erro, 30  
função erro complementar, 30

## G

gasoso, filme, 173  
gel, 200, 204  
gelificação, 204  
Gibbs,  
    efeito, 208  
    energia superficial de, 111  
    isoterma de, 167  
Gibbs-Marangoni, efeito, 209  
Graham, lei de, 85

## H

heterogêneas, reações, 234  
Hinshelwood, teoria de, 292

Hoeppler, viscosímetro de, 98  
Hofmeister, série de, 203  
homogêneas, reações, 234, 242  
Hückel, equação de, 198

## I

inércia, momento de, 36  
inibição, etapa de, 274  
interfaces, 110  
iônica, força, 191

## K

Katayama, equação de, 139  
Kraft, ponto, 226

## L

Langmuir, isoterma de, 158  
Langmuir-Adam, balança de, 170  
Laplace, equação de, 84  
Lei,  
    barométrica, 123  
    da distribuição de Boltzmann, 16  
    da distribuição de Maxwell, 18  
    de Fick, 64  
    de Fourier, 64  
    de Graham, 86  
    de Newton, 64  
    de Stokes, 186  
liberdade, graus de, 35  
Lindemann, mecanismo de, 290  
líquido, filme, 112, 173



London, forças de, 200

## M

macromoléculas, 183

Marangoni, efeito, 209

massa molar

    média numeral, 211

    média ponderal, 211

    média viscosimétrica, 211

    média-Z, 211

massa reduzida, 37, 46

massa, transporte de, 64

Maxwell,

    gás de, 12

    lei da distribuição de, 18

McMillan e Mayer, equação de, 213

meia-vida, 247

mero, 210

micelas, 223

micro heterogêneas, reações, 234

molecularidade, 240

molhamento, 120

momentum,

    transporte de, 64

    variação de, 14

monocamada, adsorção em, 157

monomoleculares, filmes, 169

não elementares, reações, 237

não-newtoniano, fluido, 105

## N

Newton, lei de, 64

newtoniano, fluido, 105

normalização, constante de, 19

## O

ordem de reação, 240  
oscilador harmônico, 38  
osmométrico, método, 212  
Ostwald, viscosímetro de, 96

## P

partição, função de, 301, 302  
partículas, eletroforese de, 195  
percurso livre médio, 52  
Planck, constante de, 41, 103, 294  
Plateau, borda de, 207  
Poiseuille,  
    equação de, 96  
    fórmula de, 93  
Poisson-Boltzmann, distribuição de, 193  
polarizibilidade, 220  
polímero monodisperso, 210  
polímero polidisperso, 210  
ponto Kraft, 226  
poros capilares, condensação em, 161  
pré-exponencial, fator, 282, 296  
pressão excedente, 122  
pressão máxima, bolha de, 128  
propagação, etapa de, 273  
protetor agente, 204  
pseudoplástico fluido, 105

## Q

quebradores de espuma, 209

## R

radicais livres, 273

Ramsay-Shields, equação de, 138

Rayleigh,

    espalhamento, 220

    relação de, 221

reação, velocidade de, 234

reações,

    competitivas, 236, 261

    consecutivas, 236, 264

    elementares, 237

    em cadeia, 275

    em paralelo, 236

    em série, 236, 264

    heterogêneas, 234

    homogêneas, 234

    mecanismo de, 238, 273

    micro heterogêneas, 234

    não-elementares, 237

    reversíveis, 237, 269

reopexia, 106, 205

Reynolds, número de, 95

rotação,

    energia cinética de, 36

    graus de liberdade de, 36

## S

salino, efeito, 313

salting-out, 203

saturação, 160

saturada, superfície, 160  
Schlieren, sistema, 217  
sedimentação,  
    coeficiente de, 187  
    equilíbrio de, 219  
    métodos de, 212, 216  
    velocidade de, 218  
sensitização, 204  
sigmóides, isotermas, 161  
sinérese, 204  
Slotte, equação de, 104  
Smoluchowski, equação de, 200  
sóis,  
    liofílicos, 201  
    liofóbicos, 201  
sólido, filme, 172  
Stern,  
    camada de, 193  
    plano de, 193  
    potencial de, 193  
Stokes, lei de, 186  
substrato, 251  
suspensão sólida, 200  
superfície específica, 110  
superfície, pressão de, 170  
surfactantes, 141  
Sutherland, equação de, 103  
svedberg, 188

## T

tensoativas, 141  
terminação, etapa de, 274  
tixotropia, 106, 205  
transição,  
    estado de, 293  
    teoria do estado de, 293  
translação,  
    energia cinética de, 35

graus de liberdade de, 36  
transporte, equação geral de, 64  
Trautz-McLewiss, equação de, 287  
Tyndal,  
    azul, 184  
    efeito, 184

## U

ultracentrífugas, 188, 217  
umectantes, 141

## V

valor médio, teorema do, 24  
van der Waals,  
    equação de, 139  
    forças de, 110, 152, 200, 203  
van 't Hoff,  
    coeficiente de, 278  
    equação de, 280  
velocidade,  
    constante de, 241  
    de reação, 234  
    de sedimentação, 187, 218  
    eficaz, 16  
    mais provável, 25  
    média, 13, 24  
    quadrática média, 16  
vibração,  
    energia cinética de, 37  
    graus de liberdade de, 37  
viscosidade,  
    cinemática, 97  
    coeficiente de, 74  
    dinâmica, 98

específica, 214  
intrínseca, 214  
superficial, 209  
unidade de, 75  
viscosimétrico, método, 214

## Y

Young, equação de, 120

## Z

zeta, potencial, 193  
Zimm, gráfico de, 222



# Série Graduação

**Físico-química:** um estudo dirigido sobre equilíbrio entre fases, soluções e eletroquímica

*Yeda Pinheiro Dick e Roberto Fernando de Souza*

**Físico-química I:** termodinâmica química e equilíbrio químico

*Luiz Pilla*

**Histologia:** texto, atlas e roteiro de aulas práticas

*Tatiana Montanari*

**Introdução à bioquímica clínica veterinária (3. ed. revisada e ampliada)**

*Félix H. Díaz González e Sérgio Ceroni da Silva*

**Métodos numéricos**

*Alejandro Borche*

**Ciências Humanas:** pesquisa e método

*Celi Regina Jardim Pinto e Cesar A. Barcellos Guazzelli (Org.)*

**Pesquisa quantitativa nas Ciências Sociais**

*Marcello Baquero*

**Físico-química II:** equilíbrio entre fases, soluções líquidas e eletroquímica

**(2. ed. rev. e atual.)**

*Luiz Pilla*

**Introdução à cefalometria radiográfica (4. ed. revisada e ampliada)**

*Cléber Bidegain Pereira, Carlos Alberto Mundstock e Telmo Bandeira Berthold (Org.)*

**Pré-Cálculo (3. ed.)**

*Claus Ivo Doering, Liana Beatriz Costi Nácul e Luisa Rodríguez Doering (Org.)*

**Gestão ambiental em bibliotecas:** aspectos interdisciplinares sobre ergonomia, segurança, condicionantes ambientais e estética nos espaços de informação

**(2. ed. revista e ampliada)**

*Jussara Pereira Santos (Org.)*

**Planejamento em saúde coletiva:** teoria e prática para estudantes e profissionais da saúde

*Deison Alencar Lucietto, Sonia Maria Blauth de Slavutzky*

*e Vania Maria Aita de Lemos*

**Química geral experimental**

*Mara Bertrand Campos de Araujo e Suzana Trindade Amaral*

**Tópicos educacionais I**

*Maria Bernadette Castro Rodrigues e Maria Isabel Habstock Dalla Zen (Org.)*

**Tópicos de Físico-química**

*José Schifino*

**Transtornos metabólicos nos animais domésticos (2. ed.)**

*Félix H. Díaz González, Márcio Nunes Corrêa e Sérgio Ceroni da Silva*

**As melhores práticas em Biblioteconomia no Rio Grande do Sul**

*Jussara Pereira Santos (Org.)*





Tipologia utilizada no texto: Joulard, corpo 11/14,5  
Papel Offset 90 g/m<sup>2</sup>  
Impresso na Gráfica da UFRGS

---

Editora da UFRGS • Ramiro Barcelos, 2500 – Porto Alegre, RS – 90035-003 – Fone/fax (51) 3308-5645 – [admeditora@ufrgs.br](mailto:admeditora@ufrgs.br)  
– [www.editora.ufrgs.br](http://www.editora.ufrgs.br) • Direção: Alex Niche Teixeira • Editoração: Luciane Delani (coordenadora), Clarissa Felkl Prevedello,  
Lucas Ferreira de Andrade, Marleni Matte e Rafael Menezes Luz • Administração: Aline Vasconcelos da Silveira, Cláudio Oliveira  
Rios, Fernanda Kautzmann, Gabriela Azevedo, Heloísa Polese Machado, Jaqueline Trombin e Laerte Balbinot Dias • Apoio:  
Luciane Figueiredo.

Neste livro, a variável tempo é introduzida no estudo dos fenômenos físico-químicos. Os fundamentos da Teoria Cinética dos Gases são estabelecidos para serem aplicados no estudo dos Fenômenos de Transporte e da Cinética Química. A Físico-Química de Superfícies é examinada nos capítulos que tratam da Tensão Superficial e da Adsorção. Pela importância atualmente representada pelos Sistemas Coloidais, o assunto é abordado com ênfase nos fenômenos eletrocinéticos e nos sistemas macromoleculares. O texto é acompanhado de exemplos ilustrativos, e problemas adicionais são propostos ao final de cada capítulo.